

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/39077 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01J 3/18, (DE). BECKER-ROSS, Helmut [DE/DE]; Karlsstrasse 3/28, 3/02 26, 12557 Berlin (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12750 (74) Anwälte: WEISSE, Renate; Fuggerstrasse 26, 10777 Berlin usw. (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 2001 (03.11.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 55 905.0 13. November 2000 (13.11.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG ANGEWANDTER OPTIK, OPTOELEKTRONIK, QUANTENELEKTRONIK UND SPEKTROSKOPIE E.V. [DE/DE]; Rudower Chaussee 29 (IGZ), 12489 Berlin (DE). GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER SPEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE SPEKTROSKOPIE E.V. [DE/DE]; Bunsen-Kirchhof-Strasse 11, 44139 Dortmund (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLOREK, Stefan [DE/DE]; Schillerstrasse 7, 12526 Berlin (DE). OKRUSS, Michael [DE/DE]; Waldmüllerstrasse 9, 14482 Potsdam
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE ANALYSIS OF ECHELLE SPECTRA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUSWERTUNG VON ECHELLE-SPEKTREN

(57) Abstract: A method for the wavelength calibration of echelle spectra, in which the wavelengths are distributed across number of orders is characterised by the steps: recording of a line-rich reference spectrum with known wavelengths for a number of the lines, determination of the position of a number of peaks of the reference spectrum in the recorded spectrum, selection of at least two first lines of known order, position and wavelength, determination of a wavelength scale for the order in which the known lines lie, by means of a fit function  $\gamma_m(x)$ , determination of a provisional wavelength scale  $\gamma_m^1(x)$  for at least one neighbouring order  $m+1$ , by means of addition/subtraction of a wavelength difference  $\gamma_{FSR}$  which corresponds to a free spectral region, according to  $\gamma_m^1(x) = \gamma_m(x) \pm \gamma_{FSR}$  with  $\gamma_{FSR} = \gamma_m(x)/m$ , determination of the wavelengths of lines in said neighbouring order  $m+1$ , by means of the provisional wavelength scale  $\gamma_m^1(x)$ , replacement of the provisional wavelength of at least two lines by the reference wavelength for said lines as obtained in step (a) and repeat of steps (d) to (g) for at least one further neighbouring order.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Wellenlängenkalibrierung von Echellespektren, bei denen sich die Wellenlängen auf eine Mehrzahl von Ordnungen verteilen, ist gekennzeichnet durch die Schritte: Aufnehmen eines linienreichen Referenzspektrums mit bekannten Wellenlängen für eine Vielzahl der Linien, Bestimmen der Lage einer Vielzahl von Peaks des Referenzspektrums in dem aufgenommenen Spektrum, Auswählen von wenigstens zwei ersten Linien mit bekannter Ordnung, Lage und Wellenlänge. Bestimmen einer Wellenlängenskala für die Ordnung, in welcher die bekannten Linien liegen, durch eine Fitfunktion  $\lambda_m(x)$ , Bestimmen einer vorläufigen Wellenlängenskala  $\lambda_{m\pm 1}(x)$  für wenigstens eine benachbarte Ordnung  $m\pm 1$  durch Addition/Subtraktion einer Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda_{FSR}$ , die einem freien Spektralbereich entspricht nach  $\lambda_{m\pm 1}(x) = \lambda_m(x) \pm \Delta\lambda_{FSR}$ , mit  $\Delta\lambda_{FSR} = \lambda_m(x)/m$ . Bestimmen der Wellenlängen von Linien in dieser benachbarten Ordnung  $m\pm 1$  mittels der vorläufigen Wellenlängenskala  $\lambda_{m\pm 1}(x)$ , Ersetzen der vorläufigen Wellenlänge von wenigstens zwei Linien durch die nach Schritt (a) vorgegebene Referenzwellenlänge dieser Linien, und Wiederholen der Schritte (d) bis (g) für wenigstens eine weitere benachbarte Ordnung.

WO 02/39077 A2

Patentanmeldung

5     Gesellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und  
Spektroskopie e.V., Rudower Chaussee 29/IGZ, 12489 Berlin

Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie e.V.  
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, 44139 Dortmund

10

Verfahren zur Auswertung von Echelle-Spektren**Technisches Gebiet**

15

Die Erfindung betrifft ein Echelle-Spektrometer nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.  
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Kompensation von Verschiebungen  
eines Echelle-Spektrums in der Austrittsebene eines Echelle-Spektrometers.

20

Die Erfindung betrifft ferner ein Echelle-Spektrometer nach dem Oberbegriff des  
Anspruchs 28 und ein Verfahren zur Bestimmung von Binning-Bereichen eines  
Flächendetektors für zweidimensionalen Echelle-Spektren in der Austrittsebene eines  
Echelle-Spektrometers.

25

Die Erfindung betrifft außerdem ein Echelle-Spektrometer nach dem Oberbegriff des  
Anspruchs 47 und ein Verfahren zur Wellenlängenkalibrierung von Echellespektren, bei  
denen sich die Wellenlängen auf eine Mehrzahl von Ordnungen verteilen.

**Stand der Technik**

30

Es ist bekannt, hochaufgelöste Spektren mittels Echelle-Spektrometern zu erzeugen, bei  
denen sich der Wellenlängenbereich auf ein Vielzahl von Ordnungen verteilt. Die

Ordnungen werden quer zur Dispersionsrichtung des Echellegitters (Hauptdispersionsrichtung) mittels eines weiteren Dispersionselementes getrennt. Beispiele solcher Anordnungen sind in dem Aufsatz "Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector" von S. Florek, H. Becker-Roß, T. Florek in  
5 Fresenius J. Anal. Chem. (1996) 355, Seiten 269-271 beschrieben. Hier wird ein Echelle-Gitter verwendet, bei welchem sich die interessierenden Wellenlängen des UV/VIS-Bereichs etwa in 80ter Ordnung befinden.

Bei diesen Spektrometern wird ein kleiner Spektralbereich aus dem Spektrum eines  
10 Spektrometers niedriger Auflösung mittels eines Austrittsspalts ausgewählt und mittels Diodenzeilen oder dergleichen detektiert. Bei der punkweisen Aufnahme der Spektren ist man entweder auf eine gewisse Anzahl von Punkten oder Spektralbereichen begrenzt, die mit jeweils zugehörigen Detektoren erfasst werden, oder das Spektrum wird durch Drehung von Gitter und/oder Prisma auf den Detektor geschoben.

15 Neuere Spektrometer sind mit Flächendetektoren ausgestattet. Diese ermöglichen die simultane Aufnahme des gesamten Spektrums oder zumindest großer Bereiche davon. Bei der Verwendung derartiger Flächendetektoren ist es wichtig, eine eindeutige Zuordnung der Pixelposition zu einer Wellenlänge zu kennen und möglichst das gesamte  
20 Licht einer Wellenlänge für das Spektrum zu erfassen. Durch Veränderungen des Spektrometers aufgrund von Temperaturschwankungen, Erschütterungen und dergleichen wird diese Zuordnung jedoch gestört. Weiterhin verteilt sich das Licht einer Wellenlänge üblicherweise auf mehrere Pixel, deren Intensitäten aufaddiert werden müssen, um ein Spektrum mit gutem Signal-Rauschverhältnis zu erhalten. Dabei muß berücksichtigt  
25 werden, daß die Ordnungen nicht exakt gerade, sondern leicht gekrümmt, nicht parallel und nicht äquidistant auf dem Detektor verlaufen.

Die Bestimmung dieser sogenannten Binning-Bereiche zur Ermittlung des Intensitätswertes für jeweils eine Spektrallinie kann also nicht nur durch die Bestimmung  
30 der Höhe des Spaltbildes in Querdispersionsrichtung erfolgen, sondern muß die Krümmung der Ordnungen berücksichtigen. Diese hängt insbesondere von der Ausgestaltung der Spektrometergeometrie und den Eigenschaften der optischen

Komponenten ab und ist durch exakte Berechnung des geometrischen Strahlverlaufs nur mit großem Aufwand zu bestimmen. Die rechnerische Bestimmung der Ordnungskrümmung berücksichtigt zudem keine Driften oder sonstige Veränderungen der Linienpositionen in der Austrittsebene aufgrund von Umwelteinflüssen.

5

Die Kalibrierung des Spektrums mit absoluten Zuordnungen der Wellenlängen zu den Intensitätswerten erfordert ebenfalls einen erheblichen Zeitaufwand, wenn sie manuell erfolgt, da sich die interessierenden Wellenlängen auf eine Vielzahl von Ordnungen verteilen und daher nicht immer reproduzierbar eine exakte Zuordnung der Wellenlänge zu einem Pixel möglich ist.

10

Aus der DD 260 326 ist es bekannt, die optischen Komponenten eines Echelle-Spektrometers derart anzuordnen, daß eine nachträgliche Justage beim Geräteaufbau möglich ist. Diese Justage dient der Korrektur von Toleranzen, die bei der Herstellung der optischen Komponenten üblicherweise auftreten. Die Herstellung der Komponenten kann daher mit größeren Toleranzen erfolgen, wodurch die Kosten gesenkt werden. Eine regelmäßige Kompensation von Drift oder dergleichen ist nicht vorgesehen, da diese viel Zeit in Anspruch nehmen würde.

15

Die Geräte des Standes der Technik wurden üblicherweise in klimatisierten Labors verwendet, wo die mit Temperaturschwankungen einhergehende Drift üblicherweise klein ist, oder es wurde eine passive Kompensation der Drift durch zum Beispiel Thermostatisierung verwendet. Die Anwendung von Spektrometern außerhalb solcher Labors ist entweder unmöglich oder erfordert einen erheblichen Aufwand um eine Stabilisierung zu erreichen.

20

25

### **Offenbarung der Erfindung**

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Echellespektrometer zu schaffen, welches auf einfache Weise eine eindeutige und hochgenaue Zuordnung der Intensität in jedem Punkt der Austrittsebene zu einer Wellenlänge ermöglicht. Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit welchem diese Zuordnung ermittelt werden kann.

30

Es ist insbesondere Aufgabe der Erfindung ein Echelle-Spektrometer und ein Verfahren zu schaffen, mit welchem die Drift von Spektrallinien in der Austrittsebene auf einfache Weise kompensierbar ist.

5

Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung ein Echelle-Spektrometer und ein Verfahren zu schaffen, mit welchem die Bereiche in der Austrittsebene ermittelt werden können, auf welche Licht gleicher Wellenlänge fällt (Binningbereiche).

10

Es ist außerdem Aufgabe der Erfindung ein Echelle-Spektrometer und ein Verfahren zu schaffen, mit welchem auf einfache und automatisierbare Weise eine eindeutige Zuordnung von Wellenlängen zu jedem Ort in der Austrittsebene ermittelt werden kann.

15

Weitere Aufgaben der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung der Ausführungsbeispiele.

20

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch das Kennzeichen des Anspruchs 1. Die Zuordnungsvorschrift kann in Form von Datensätzen angelegt sein, die für jede Soll-Position einer Spektrallinie in der Austrittsebene eine Vielzahl von möglichen Positionen aufweisen, auf welche die Spektrallinie driften kann. Zu jeder dieser möglichen Positionen kann dann eine Stellgrößenkombination ermittelt und zugeordnet werden. Dies braucht nur einmal geschehen. Solange die optischen Komponenten nicht ausgetauscht werden oder sonstige schwerwiegende Veränderungen am Spektrometer vorgenommen werden, kann die einmal ermittelte Zuordnung verwendet werden. Jede optische Komponente, der eine Stellrichtung zugeordnet ist, wird dabei um die zugehörige Stellgröße bewegt, so daß sich die Strahlung in der Austrittsebene in die gewünschte Position bewegt. Die Zuordnung kann auch in Form von Funktionen vorliegen.

25

30

Das Spektrometer kann einen Flächendetektor, zum Beispiel einen Charge-Coupled-Device (CCD)-Detektor mit einer Vielzahl kartesisch angeordneter Bildelemente (Pixel),

in der Austrittsebene umfassen. Es ist aber auch denkbar an einigen interessierenden Positionen in der Austrittsebene kleine Zeilendetektoren anzuordnen.

Die Lage und Größe der Bildelemente ist vorzugsweise an die Spaltgröße der Eintrittsspaltanordnung angepasst. Die Bildelemente haben dann insbesondere die gleiche Größe wie das Spaltbild, so daß das komplette Spaltbild monochromatischer Strahlung von einem Bildelement erfasst wird. Es ist aber auch denkbar, Bildelemente oder Spaltabmessungen derart zu wählen, daß die Größe des Spaltbildes einer Wellenlänge ein Vielfaches der Größe der Bildelemente ist.

Die Stellmittel können an den optischen Komponenten angebracht sein, mit denen die größte Lageänderung einer Spektrallinie in der Austrittsebene bewirkbar ist. Es ist nicht notwendig, die Ursache der Verschiebung der Spektrallinien von ihrer Sollposition zu kennen. Vielmehr kann bei genauer Kenntnis der Effekte, die eine Bewegung einer optischen Komponente hervorruft, die Komponente mit dem größten Effekt ausgewählt werden. Dann braucht die Komponente nur wenig bewegt werden.

Die Stellmittel sind vorzugsweise von einem Computer ansteuerbar. Dies hat den Vorteil, daß ein manueller Eingriff in das Gerät nicht notwendig wird. Bei derartigen Eingriffen besteht die Gefahr, daß die optischen Komponenten berührt werden und verschmutzen oder dejustiert werden. Außerdem ist ein solcher Eingriff zeitaufwendig und vergleichsweise ungenau.

Die Stellmittel, mit denen die Stellgrößen einstellbar sind, können von einem an eine geregelte Spannungsversorgung angeschlossenen Piezoelement gebildet sein. Diese Piezoelemente haben eine mit der angelegten Spannung veränderliche Länge. Die Veränderung ist über die Spannung sehr gut einstellbar. Die Absolutwerte der Längen unterliegen üblicherweise starken Schwankungen, was bei der vorliegenden Arbeitsweise jedoch keine Beeinträchtigung darstellt, da die tatsächliche Lage der Spektrallinien mit der Soll-Lage verglichen wird und damit ein Feedback darstellt, das die notwendige Veränderung der Piezolänge von Messung zu Messung ermittelbar macht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine der Stellgrößen der Einfallswinkel auf das Echelle-Gitter. Damit lässt sich die Echelle-Dispersion, d.h. der Abstand zweier Linien in einer Ordnung justieren. Das Stellmittel, mittels dessen der Einfallswinkel auf das Echelle-Gitter einstellbar ist, kann statt eines Piezoelements eine von einem Schrittmotor angetriebene Feinspindel sein.

Eine der Stellgrößen kann der Einfallswinkel auf ein Prisma sein, mit dem die Ordnungen des Echelle-Spektrums quer zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters durch die sogenannte Querdispersion trennbar sind. Statt die relative Verschiebung der Linien innerhalb des Spektrums in Querdispersionsrichtung durch gesteuertes Einstellen eines Prismas vorzunehmen, kann auch eine passive Einstellung erfolgen. Das Prisma steht mit einem Kompensator in Verbindung. Der Kompensator dehnt sich bei Temperaturschwankungen derart aus oder zieht sich zusammen, daß er eine Prismendrehung bewirkt, mit welcher temperaturbedingte Änderungen der Prismendispersion kompensierbar sind. Es hat sich nämlich überraschenderweise herausgestellt, daß der wesentliche Teil der Verschiebungen innerhalb des Spektrums in Querdispersionsrichtung durch Veränderungen des Prismas hervorgerufen werden. Daher kann mit passiver Kompensation eines einzigen optischen Elementes fast die gesamte Verschiebung kompensiert werden und auf weitere Stellelemente in dieser Richtung verzichtet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Kompensator:

- (a) einen Messing-Zylinder,
- (b) einen Invar-Hohlzylinder zur coaxialen Aufnahme des Messing-Zylinders,
- (c) einen ersten Metallblock, der fest mit dem Invar-Hohlzylinders verbunden ist, wobei sich der Messingzylinder durch den Invar-Hohlzylinder und den Metallblock und über diesen hinaus erstreckt und

(d) einen zweiten Metallblock, an welchem das Prisma befestigt ist, und der über eine Biegestelle mit dem ersten Metallblock verbunden ist derart, daß der Messingzylinder einen temperaturabhängigen Druck auf den zweiten Metallblock ausübt.

Diese Art der Ausgestaltung der passiven Kompensation ist einfach und bewirkt eine gute Stabilität der Linienabstände in Querdispersionsrichtung.

10 In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist eine der Stellgrößen die horizontale Ausrichtung eines im Echelle-Spektrometer angeordneten Kameraspiegels. Durch die Drehung des Kameraspiegels um eine horizontale Achse, die nicht notwendigerweise durch den Scheitelpunkt des Spiegels führen muß, wird die vertikale Verschiebung des in guter Näherung unveränderten Spektralbildes in der Austrittsebene  
15 bewirkt. Ebenso kann eine weitere der Stellgrößen die vertikale Ausrichtung eines im Echelle-Spektrometer angeordneten Kameraspiegels sein. Die zugehörige Bewegung bewirkt dann die horizontale Verschiebung des Spektralbildes.

Eine der Stellgrößen kann der Drehwinkel des Detektors um eine Drehachse sein, die im wesentlichen senkrecht zur Detektoroberfläche verläuft. Dadurch können Drehungen des gesamten Spektralbildes in der Austrittsebene bzw. Detektordrehungen kompensiert werden. Die Drehung wird vorzugsweise bewirkt, indem der Detektor auf einem ersten Befestigungsteil befestigt ist, welches über eine Biegestelle mit einem zweiten Befestigungsteil verbunden ist und indem mittels eines an einem der Befestigungsteile  
20 vorgesehenen Piezoelements Druck auf das jeweils andere Befestigungsteil ausübbar ist derart, daß der Detektor um einen vorgebbaren Winkel drehbar ist.

Vorzugsweise sind Speichermittel zum Speichern der Zuordnungsvorschrift vorgesehen. Dann kann die Zuordnungsvorschrift in Form von Werten für mögliche Lageänderungen von Spektrallinien gespeichert werden und in Form von den zugehörigen Stellwerten für  
30 jede der vorgesehenen Stellgrößen, mittels derer die Spektrallinie von der gemessenen



Lage in eine Soll-Lage verschiebbar ist. Die Zuordnungsvorschrift kann aber auch in Form von Funktionen oder Graphen gespeichert werden.

Die Aufgabe wird insbesondere mit einem Verfahren nach Anspruch 21 gelöst. Durch die  
5 einmalige Ermittlung einer Stellgrößenkombination, die eine Spektrallinie aus einer tatsächlichen Lage in der Austrittsebene in eine Soll-Lage verschiebt, braucht die Ursache der Verschiebung nicht mehr ermittelt werden. Die Korrektur kann sofort entsprechend einer vorher bekannten Vorschrift vorgenommen werden. Für eine Vielzahl von Spektrallinien kann entsprechend eine Vielzahl von Verschiebungen aus den  
10 jeweiligen Soll-Lagen ermittelt und ebenfalls mit einer vorher ermittelten Stellgrößen-Kombination korrigiert werden. Die Zuordnungsvorschrift kann unabhängig von der Ursache möglicher Lageverschiebungen sein.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die Schritte (a) bis (d)  
15 wiederholt, bis sich die Lage der Spektrallinien innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs der Soll-Lage befindet. Wenn nämlich die Stellgrößen-Kombination nicht mit der ersten Korrektur unmittelbar zum Ziel führt, d.h. wenn die Spektrallinien nicht alle mit ausreichender Genauigkeit in ihre Soll-Lage verschoben werden, kann die Korrektur wiederholt werden. Bei der Wiederholung wird bei einer ausreichend  
20 optimierten Stellgrößen-Kombination von einer kleineren Verschiebung ausgegangen, so daß der Prozess konvergent ist und die Spektrallinien nach einer Anzahl von Wiederholungen in einem auswählbaren Toleranzbereich um die Soll-Lage liegen. Die Anzahl der Wiederholungen ist abhängig von der Größe des Toleranzbereichs.

25 In einer Ausgestaltung der Erfindung werden in Schritt (a) wenigstens zwei Spektrallinien in einer Ordnung ausgewählt. Dadurch können insbesondere Umgebungseffekte auf das Gitter korrigiert werden. Der Abstand der Spektrallinien in einer Ordnung ist ein Maß für die tatsächliche Gitterdispersion. Alternativ können auch zwei Spektrallinien in zwei relativ nahe benachbarten Ordnungen ausgewählt werden.

30

In einer einfachen Ausgestaltung der Erfindung berücksichtigt die Zuordnungsvorschrift Lageänderungen in Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters, nicht aber in

Querdispersionsrichtung. In diesem Fall bietet es sich an, die Einflüsse auf das Prisma durch einen Kompensator zu korrigieren. In einem genaueren Verfahren werden in Schritt (a) wenigstens zwei Spektrallinien in einer Ordnung und wenigstens eine dritte Spektrallinie in einer anderen Ordnung ausgewählt. Diese andere Ordnung sollte  
5 möglichst weit entfernt von der Ordnung mit den zwei Spektrallinien sein. Dadurch lassen sich insbesondere auch Verdrehungen des Spektrums und Verschiebungen oder Verzerrungen in Querdispersionsrichtung korrigieren. Die dritte Spektrallinie liegt vorzugsweise in einer Ordnung, die wenigstens 5 Ordnungen von der Ordnung der anderen ausgewählten Spektrallinien entfernt ist. Auch hier können statt zwei  
10 Spektrallinien in einer Ordnung zwei Spektrallinien in relativ nahe benachbarten Ordnungen verwendet werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin durch ein Echelle-Spektrometer mit dem Kennzeichen des Anspruchs 28 gelöst. Mit einem solchen Spektrometer wird es  
15 ermöglicht, die Binning-Bereiche, auf die Strahlung gleicher Wellenlänge fällt zu ermitteln und durch Hardware oder Software zusammenzufassen. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren verbessert und ein "gerades" Spektrum erzeugt. Die Ordnungen im zweidimensionalen Spektrum in der Austrittsebene eines Echelle-Spektrometers werden durch die zweite Dispersion, welche zur Ordnungstrennung nötig  
20 ist, gekrümmt. Durch ein kontinuierliches Spektrum, welches in das Spektrometer einstrahlbar ist, werden die Ordnungen komplett detektierbar. Dadurch kann insbesondere das Minimum zwischen zwei benachbarten Ordnungen an jedem Punkt in der Austrittsebene bestimmt werden, was bei einem Linienspektrum nicht in dieser Form möglich ist. Der geometrische Verlauf dieses Minimums kann dann mittels einer  
25 Funktion beschrieben werden und ermöglicht die Bestimmung der Binning-Bereiche.

Die mit auswählbaren, benachbarten Detektorelementen gemessene Intensität kann hardwaremäßig zu einem Intensitätswert zusammenfassbar sein. Es ist aber auch  
möglich, die Intensitätswerte mittels Software aufzuaddieren.

30

Die Ordnungstrennung ist vorzugsweise gerade so groß, daß die Intensitätsminima zwischen den Ordnungen sich auf nicht mehr als zwei Detektorelemente quer zu den

Ordnungen verteilen. Dadurch wird ein hoher Füllfaktor, d.h. eine optimale Ausnutzung der Detektorfläche, erreicht. Die Anzahl der Bildelemente, die nicht für die Erfassung des Spektrums genutzt werden ist gering. Gleichzeitig ist aber das Minimum zwischen den Ordnungen ausreichend ausgeprägt um es zur Ermittlung der Binning-Bereiche zu verwenden. Bei einem guten Füllfaktor kann der Detektor so klein wie möglich gehalten werden, wodurch die Kosten verringert werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird insbesondere durch ein Verfahren nach Anspruch 31 gelöst. Durch dieses Verfahren können auf einfache Weise die Binning-Bereiche entlang wenigstens einer Ordnung ermittelt werden. Es entsteht ein Spektrum mit "geraden" Ordnungen.

Statt des Verlaufs des Intensitätsminimums kann auch der Verlauf des Intensitätsmaximums bestimmt werden und die Binning-Bereiche können sich über einen Bereich erstrecken, für den gilt:  $x = \text{constant}$  und  $|y| < y + |\Delta y_{m, m+1}|/2$ , wobei  $(\Delta y_{m, m+1})$  den Abstand zwischen dem Maximum der Ordnung  $m$  und dem Maximum der Ordnung  $m+1$  bezeichnet. Dies bietet sich insbesondere in den Fällen an, bei denen die Ordnungstrennung groß ist und kein eindeutiges Minimum mehr vorliegt.

Die Lage des Detektorelements nach Schritt (a) wird vorzugsweise durch folgende Schritte ermittelt:

- (a1) Auswählen einer Detektorspalte (x),
- (a2) Einstrahlen von Licht eines Strahlers mit kontinuierlichem Spektrum in das Spektrometer,
- (a3) Bestimmen des Detektorelements in der ausgewählten Spalte (x), auf der das Intensitätsminimum für eine ausgewählte Ordnung (m) liegt,

30

(a4) Bestimmen des Detektorelements der nächsten benachbarten Spalte ( $x+1$ ) auf der das Intensitätsminimum der drei zueinander benachbarten Detektorelemente liegt, die unmittelbar an das in Schritt (a3) bestimmte Detektorelement grenzen und

5 (a5) wiederholen des Schrittes (a4) für alle Spalten ( $x$ ).

Dieses Verfahren arbeitet ähnlich wie eine rollende Kugel in einer Rinne: Ausgehend von einem Startwert in einer ausgewählten Detektorspalte und einer ausgewählten Ordnung wird jeweils das nächstgelegene, angrenzende Bildelement mit einem Intensitätsminimum  
10 gewählt. Die für die Auswahl betrachteten Bildelemente sind das in Spaltenrichtung direkt benachbarte Bildelement, sowie das Bildelemente darüber und darunter, das jeweils mit einer Ecke an den Startwert angrenzt. Die Minima auf den so gewählten Bildelementen entsprechen im wesentlichen dem Verlauf des Minimums zwischen zwei Ordnungen.

15

In einer Ausgestaltung der Erfindung wird die Funktion nach Schritt (b) von einer Fitfunktion  $y_{\min}=y(x)$  durch die nach Schritt (a) ermittelten Detektorelemente gebildet. Dadurch werden Digitalisierungsfehler und Rauschen korrigiert. Die Fitfunktion kann zum Beispiel ein Polynom zweiten Grades oder dritten Grades sein.

20

Die Funktion wird vorzugsweise für jede Ordnung gespeichert, bei Polynomen zum Beispiel in Form der Koeffizienten des Polynoms für jede Ordnung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird aus den miteinander korrespondierenden Koeffizienten des Polynoms jeder Ordnung eine ordnungsabhängige  
25 sekundäre Funktion gebildet und diese Funktion wird mittels einer Fitfunktion optimiert. Die Funktionen, die den Verlauf der Ordnungen beschreiben, ändern sich nämlich von Ordnung zu Ordnung nicht abrupt sondern stetig. Durch einen Fit dieser Funktionenschar kann die Genauigkeit bezüglich der Digitalisierungsfehler, des Rauschens und anderer Fehler weiter verbessert werden. Die sekundäre Fitfunktion kann wiederum von einem  
30 Polynom gebildet werden. Dann können die Polynomkoeffizienten der sekundären Fitfunktion gespeichert werden. Dadurch reduziert sich die für die Auswertung des Verlaufs der Ordnungen zu speichernde Datenmenge.

In einer Ausgestaltung der Erfindung liegen die Spalten des Detektors im wesentlichen senkrecht zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters. Statt Detektorspalten können aber auch Detektorzeilen verwendet werden, wenn die Geometrie des Spektrometers derart  
5 ausgestaltet ist, daß das Spektrum im wesentlichen um 90 Grad gedreht ist.

Vorzugsweise liegt die Detektorspalte, die nach Schritt (a1) ausgewählt wird, im wesentlichen mittig im Spektrum. Dann wird die Funktion auf beiden Seiten der Spalte bestimmt.

Die Binning-Bereiche berücksichtigen die Intensitäten von Detektorelementen einer Spalte, die zur selben Ordnung gehören, vorzugsweise anteilig, wenn der Wert der Fitfunktion auf einem Detektorelement keinen ganzzahligen Wert in der Mitte des Detektorelements in Zeilen-Richtung annimmt. Dadurch wird ein Digitalisierungseffekt  
10 im Spektrum vermieden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe weiterhin durch ein Echelle-Spektrometer mit dem Kennzeichen des Anspruchs 47 gelöst. Ein solches Echelle-Spektrometer ermöglicht die eindeutige Zuordnung jedes Punktes in der Austrittsebene zu einer Wellenlänge. Dabei  
20 eignen sich linienreiche Spektrallampen besonders gut, da mit der Anzahl der Linien die Qualität der Kalibrierung steigt.

Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin mit einem Verfahren nach Anspruch 50 gelöst. Es hat sich herausgestellt, daß mit diesem Verfahren eine Automatisierung der  
25 Wellenlängenkalibrierung möglich ist. Überraschenderweise ist die vorläufige Wellenlängenskala für die benachbarte Ordnung nach Schritt (e) ausreichend, um Referenzlinien zu identifizieren und damit eine hochgenaue Wellenlängenskala zu bestimmen. Dadurch kann sukzessive für jede Ordnung aus einer so ermittelten vorläufigen Wellenlängenskala eine hochgenaue Wellenlängenskala bestimmt werden.

30 Diese genaue Wellenlängenskala stellt dann wiederum die Grundlage für die Berechnung einer vorläufigen Wellenlängenskala der nächsten Ordnung dar und so fort.

Das Referenzspektrum kann sich aus den Linienspektren mehrerer Referenzstrahler zusammensetzen. Dann stehen mehr Linien zur Verfügung, mit denen die Kalibrierung vorgenommen werden kann. Die Referenzstrahler können gleichzeitig in das Spektrometer eingekoppelt werden. Die Referenzspektren der Referenzstrahler können auch nacheinander eingestrahlt und zu einem Referenzspektrum aufaddiert werden.

Das Referenzspektrum kann zum Beispiel die Edelgaslinien wenigstens einer Pen-Ray-Lampe und/oder die Linien einer Platin-Hohlkathoden-Lampe umfassen. Diese Lampen haben ein linienreiches Spektrum. Je nachdem in welchem Bereich des Spektrums gearbeitet werden soll, können aber auch andere Referenzspektren verwendet werden oder auch die Absorptionslinien in einem kontinuierlichen Spektrum.

Das Referenzspektrum kann die Komponenten der Natrium-Doppellinie bei 583 nm umfassen, welche als erste Linien bei Schritt (c) dienen könne. Die Natrium-Linien sind aufgrund ihrer Farbe, Intensität und Verteilung den meisten Spektroskopikern gut bekannt und daher auf dem Detektor leicht zu identifizieren. Es können aber auch andere Linien als erste Linien verwendet werden, wie zum Beispiel die Hg-Linie bei 253 nm.

Vor der Kalibrierung in Schritt (b) wird vorzugsweise eine Untergrund-Korrektur bezüglich breitbandigem Untergrund durchgeführt. Dies hat den Vorteil, daß auch die relativen Intensitäten der Linien bei der Identifizierung berücksichtigt werden können. Die Untergrundkorrektur umfasst in einer Ausgestaltung der Erfindung folgende Schritte:

(a1) Glätten der aufgenommenen Spektralkurve

(a2) Bestimmen aller Werte der ursprünglichen Kurve, deren Wert über dem Wert der geglätteten Kurve liegt, und Reduzierung dieser Werte auf den Wert der geglätteten Kurve,

(a3) wenigstens zweifaches Wiederholen der Schritte (a1) bis (a2),

(a4) Subtraktion der auf diese Weise erhaltenen Untergrundkurve von der ursprünglichen Kurve.

5 Bei der geglätteten Kurve sind die Peaks üblicherweise flacher und breiter. Wenn die Werte, die über der geglätteten Kurve liegen, auf den Wert der geglätteten Kurve gesetzt werden und dieser Vorgang mehrfach wiederholt wird, verschwinden die Peaks nach einiger Zeit und übrig bleibt lediglich der breitbandige Untergrund, der dann von der ursprünglichen Kurve subtrahiert werden kann. Der breitbandige Untergrund kann von  
10 nichtaufgelösten Rotations-Schwingungs-Banden von Molekülen, durch Streulicht oder sonstigen quasi-kontinuierlichen und kontinuierlichen Strahlungsquellen herrühren. Die Höhe und Breite der Peaks, die diesem Untergrund überlagert sind, wird durch diese Art der Korrektur nicht beeinflusst.

15 Das Glätten der Kurve erfolgt bevorzugt mittels moving average. Dies ist ein Verfahren, bei dem jeder Intensitätswert  $I$  an einer Stelle  $x$  des Spektrums durch den Mittelwert  $I_{\text{mittel}}$  ersetzt wird. Der Mittelwert  $I_{\text{mittel}}$  wird aus den Intensitätswerten an der Stelle  $x$  und den umgebenden Stellen  $x \pm 1$ ,  $x \pm 2$ ,  $x \pm 3$  etc. gebildet. Dadurch wird im allgemeinen hochfrequenten Rauschen geglättet und die Peaks in einer Kurve flacher und breiter. In  
20 einer Ausgestaltung des Verfahrens beträgt die Breite des moving average das Doppelte einer durchschnittlichen Linienbreite einer Referenzlinie.

Die Lage der Peaks des Referenzspektrums insbesondere in Schritt (b) können bestimmt werden durch die Schritte

25

(b1) Festlegen eines Schwellenwerts,

(b2) Bestimmen der Maxima aller Kurvenverläufe oberhalb des Schwellenwerts,

30 (b3) Auswahl der Maxima, deren Nachbarpixel Peakflanken bilden, die auf beiden Seiten des Maximums monoton auf einen vorgegebenen Prozentsatz des Maximums abfallen, und

(b4) Bestimmen der Peakschwerpunkte als Lage derjenigen Peaks, deren Maxima nach (b3) ausgewählt wurden.

5 Es sind auch andere Peakfinding-Prozeduren bekannt, die ebenfalls angewendet werden können. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß das hier beschriebene Verfahren bei geeigneter Auswahl der Schwellenwerte und sonstigen Kriterien eine vollständige Automatisierung des Verfahrens ohne großen Aufwand ermöglicht. Zur Kalibrierung ist es nämlich ausreichend eine bestimmte Zahl Peaks zu finden, ohne daß Peaks mit  
10 vergleichsweise geringer Intensität verwendet werden müssen.

Ordnung, Intensität, Schwerpunkt, Maximum und Linienbreite der gefundenen Peaks können in einer Datei gespeichert werden. Dann kann die Kalibrierung jederzeit verwendet werden.

15 Vorzugsweise liegen die bekannten ersten Linien in einer mittleren Ordnung. Die Ordnung der bekannten ersten Linien kann aus der Gitterkonstanten des Echellegitters bestimmt werden. In einer Ausgestaltung der Erfindung werden Linien mit schlechten Fitparametern nicht berücksichtigt. Die Fitfunktion kann ein Polynom sein, zum Beispiel  
20 zweiten oder dritten Grades. Dann wird die Wellenlängenskala in Form der Fitparameter abgespeicherbar. Sie kann aber auch in Form von Datensätzen abgespeichert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden korrespondierende Fitparameter jeder Ordnung durch eine sekundäre Fitfunktion beschrieben. Dies basiert  
25 auf der Erkenntnis, daß sich die Wellenlängenskala nicht abrupt sondern kontinuierlich ändert. Die Fitparameter können sich dementsprechend auch nicht abrupt ändern und können daher mittels einer sekundären Fitfunktion beschrieben werden. Die Wellenlängenskala für das komplette 2-dimensionale Echellespektrum kann in Form von wenigen sekundären Fitparametern gespeichert werden. Alternativ kann die  
30 Wellenlängenskala als Datensatz gespeichert werden. Dies bietet sich insbesondere dann an, wenn immer nur bestimmte Wellenlängen betrachtet werden.



Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. Ausführungsbeispiele sind nachstehend unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen näher erläutert.

5

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

10

Fig.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Echellespektrometers mit einem Prisma in Littrow-Anordnung

Fig.2 zeigt eine Seitenansicht eines Echelle-Gitters

Fig.3 ist eine Draufsicht auf den Strahlengang in dem Echellespektrometer aus Fig.1

15

Fig.4 zeigt schematisch die Ordnungen eines kontinuierlichen Spektrums auf einem Flächendetektor

Fig.5 ist eine Detaildarstellung des Gitteraufbaus

20

Fig.6 ist eine Detaildarstellung des Aufbaus des Prismas mit Kompensator

Fig.7 ist eine Detaildarstellung des Aufbaus des Kameraspiegels in Seitenansicht

25

Fig.8 ist eine Detaildarstellung des Aufbaus des Kameraspiegels in Vorderansicht

Fig.9 ist eine Detaildarstellung des Detektoraufbaus in Vorderansicht

30

Fig.10 ist eine Darstellung der Lage der Linien bei veränderlicher Temperatur bei Stabilisierung einer Linie

- Fig.11 ist eine Darstellung der Lage der Linien bei veränderter Temperatur bei Stabilisierung aller Stellgrößen
- 5 Fig.12 zeigt die gekrümmten Ordnungen eines kontinuierlichen Spektrums und eine ausgewählte Spalte
- Fig.13 zeigt den Intensitätsverlauf entlang der ausgewählten Spalte in Fig.12
- Fig.14 zeigt die Fitfunktionen für die Minima zwischen den Ordnungen
- 10 Fig.15 zeigt das Echelle-Spektrum eines Linienstrahlers
- Fig.16(a)-(e) zeigt die Intensität entlang einer Ordnung und zunehmend geglättete Funktionen mit denen eine Untergrundkorrektur durchgeführt wird.
- 15 Fig.17a zeigt die Intensität entlang einer Ordnung und den berechneten Untergrund
- Fig.17b zeigt die Untergrund-korrigierte Intensität entlang einer Ordnung
- 20 Fig.18 zeigt ein Echelle-Spektrometer nach einem anderen Ausführungsbeispiel

### **Beschreibung der Ausführungsbeispiele**

- In Fig.1 ist ein erfindungsgemäßes Echelle-Spektrometer 10 schematisch dargestellt. Das
- 25 Licht einer Lichtquelle 12 wird mittels einer Linse 14 oder eines Spiegels auf einen Eintrittsspalt 20 fokussiert. Die optische Achse wird durch eine Linie 22 in Fig.1 dargestellt. Das Licht tritt durch den Eintrittsspalt 20 und wird mittels eines sphärischen Konkav-Spiegels 30 parallelisiert. Das parallele Bündel 32 trifft anschließend auf ein Echelle-Gitter 34, wo es dispergiert wird. Die Gitterfurchen 44 verlaufen horizontal. Die
- 30 Dispersion erfolgt senkrecht zu den Gitterfurchen, d.h. vertikal in Fig.1.

In Fig.2 ist das Echelle-Gitter 34 nochmals im Detail dargestellt. Der Abstand der Gitterfurchen ist mit  $d$  bezeichnet. Der Winkel des einfallenden Strahls 32 mit der Senkrechten 46 auf das Gitter ist mit  $\alpha$  bezeichnet. Der Winkel des gebeugten Strahls 58 mit der Senkrechten 46 auf das Gitter ist mit  $\beta$  bezeichnet.  $\theta_B$  bezeichnet den Blazewinkel der Furchen 44 des Echelle-Gitters 34.

Das parallele Lichtbündel 32 in Fig.1 fällt bezogen auf die Dispersionsebene unter einem sehr flachen Winkel auf das Echelle-Gitter 34. Der Winkel entspricht annähernd 90 Grad minus dem Blazewinkel des Echelle-Gitters.

Durch einen hohen Blazewinkel wird die Intensität des Beugungsbildes auf hohe Beugungsordnungen in einem typischen Bereich zwischen dreißigster und hundertdreißigster Ordnung für die zu messenden Wellenlängen konzentriert. Eine hohe Beugungsordnung bewirkt eine hohe Dispersion. Desgleichen bewirkt ein großer Beugungswinkel, der im vorliegenden Fall 76 Grad beträgt, eine hohe Dispersion. Das Echelle-Gitter 34 hat eine geringe Strichzahl von 75 Strichen pro Millimeter, um für Wellenlängen im Bereich von 190 nm bis 852 nm eine möglichst hohe Winkeldispersion zu erreichen. Typischerweise werden Strichzahlen von 25 bis 250 Striche pro Millimeter verwendet. Durch den großen Einfallswinkel muß das Gitter 34 entsprechend lang sein, wenn die gesamte Strahlung auf das Gitter auftreffen soll.

Das parallele Bündel 32 fällt bezogen auf eine Ebene senkrecht zu den Gitterfurchen unter einem Winkel 28, dem sogenannten off-plane Winkel, auf das Gitter 34. Dieser ist in Fig.3 nochmal deutlicher dargestellt. Dort wird das Bündel in der Ebene parallel zu den Gitterfurchen 44 reflektiert und in der dazu senkrechten Dispersionsebene gebeugt.

Der reflektierte und dispergierte Strahl 58 wird durch ein Prisma 60 mit Dachkante 62 gelenkt. In Fig. 1 und drei verläuft die Dachkante 62 des Prismas 60 senkrecht. Der Strahl 58 wird in dem Prisma 60 dispergiert, trifft dahinter auf einen Planspiegel 64 und wird zurück in das Prisma 60 reflektiert. Dort wird der Strahl erneut dispergiert. Entsprechend der senkrechten Dachkante 62 des Prismas 60 wird der Strahl zweifach in horizontaler Richtung, also senkrecht zur Gitterdispersionsrichtung

(Hauptdispersionsrichtung) dispergiert (Querdispersion). Die in Hauptdispersionsrichtung überlappenden Ordnungen werden durch die im Vergleich zur Hauptdispersion erheblich geringere Querdispersion am Prisma 60 in einer Richtung senkrecht zur Hauptdispersionsrichtung auseinandergezogen und gekrümmt.

5

Nach der Fokussierung der für jeweils genau eine Wellenlänge parallelen Bündel 66 mittels eines weiteren sphärischen Konkav-Spiegels 68 erhält man somit einen fokussierten Strahl 69. Es entsteht ein zweidimensionales Spektrum 70 in der Austrittsebene 72.

10

Ein typisches Spektrum eines kontinuierlichen Strahlers ist schematisch in Fig. 4 dargestellt. Die Wellenlängen verteilen sich in Hauptdispersionsrichtung in Richtung des Pfeils 74. Die verschiedenen Ordnungen werden in Querdispersionsrichtung, dargestellt durch Pfeil 76, auseinandergezogen. So liegt die 99.Ordnung 78, z.B. neben der 100.Ordnung, die mit 80 bezeichnet ist.

15

Ein Charged-Coupled-Device (CCD)-Detektor 82 üblicher Bauart ist in der Austrittsebene angeordnet. Der CCD-Detektor ist mit Bildelementen 84 versehen, welche in einem rechtwinkligen Raster in horizontalen Detektorzeilen 94 und vertikalen Detektorspalten 92 angeordnet sind. Der Detektor ist so ausgerichtet, daß die Detektorzeilen 94 im wesentlichen entlang den Beugungsordnungen des Echelle-Gitters 34 verlaufen. Durch die Prismendispersion sind die Beugungsordnungen 78, 80 jedoch leicht gekrümmt, nicht parallel und nicht äquidistant. In Fig.4 ist dies zur besseren Veranschaulichung etwas übertrieben dargestellt.

20

Jedem Bildelement kann ein Paar  $(x, y)$  zugeordnet werden, das seine Lage eindeutig beschreibt. Der x-Wert entspricht der x-ten Detektorspalte von links aus gesehen und der y-Wert entspricht der y-ten Detektorzeile von unten aus gezählt.

25

Das Gitter 34 ist um eine Achse 106 beweglich, die parallel zu den Gitterfurchen 44 verläuft. Die Achse 106 verläuft entlang einer Biegestelle 112 (s. Fig.5). Die Biegestelle 112 verbindet eine obere Metallplatte 110 mit einer unteren Metallplatte 114. Das Gitter

34 liegt auf der oberen Metallplatte 110 auf und ist auf ihr aufgeklebt. Die untere Metallplatte 114 liegt auf einem Keil 122 auf, dessen Winkel im wesentlichen 90 Grad minus dem Blazewinkel des Gitters entspricht. Ein Piezoelement 116 ragt seitlich vom Gitter durch die obere Metallplatte 110 und übt mit seinem Ende einen Druck auf die untere Metallplatte 114 aus.

Wenn die Spannung an dem Piezoelement 116 erhöht wird, dehnt es sich aus und der Druck auf die untere Metallplatte 114 wird erhöht. Dadurch wird das Gitter weiter in Richtung des Pfeils 124 verkippt. Bei Verringerung der Spannung erfolgt dementsprechend eine Drehung des Gitters in entgegengesetzter Richtung.

In einem nicht dargestellten Ausführungsbeispiel erfolgt die Drehung mittels eines rechnergesteuerten Schrittmotors und einer damit verbundenen Feinspindel. Mit der Drehung des Gitters 34 erfolgt die Verschiebung einer Linie einer ausgewählten Wellenlänge im wesentlichen in Richtung der Hauptdispersion in der Austrittsebene, also in Richtung des Pfeils 74 in Fig.4 beziehungsweise in der dazu entgegengesetzten Richtung.

In Fig.6 ist die Prismenanordnung dargestellt. Ein Messingstab 126 ist an dem Befestigungspunkt 127 mit einem Invargehäuse 128 verbunden. Das Invargehäuse 128 ist an einem Metallgehäuse 130 befestigt. Der Messingstab 126 erstreckt sich durch das Metallgehäuse 130 und ragt mit seinem freien Ende 132 darüber hinaus. Das mit dem mechanischen Aufbau des Spektrometers fest verbundene Metallgehäuse 130 ist über eine Biegestelle 134 mit einem Metallblock 136 verbunden. An dem Metallblock ist das Prisma 60 angeklebt. Wenn sich die Umgebungstemperatur erhöht, erhöht sich die Prismendispersion. Bei einer Temperaturerhöhung dehnt sich aber auch der Messingstab 126 aus. Das Invargehäuse 128 dehnt sich aufgrund der Eigenschaften von Invar nicht oder nur vernachlässigbar aus. Durch die Ausdehnung des Messingstabs wird ein Druck auf einen Druckpunkt 140 an der Oberfläche des Metallblocks 136 ausgeübt. Der Abstand 138 des Metallgehäuses 130 vom Metallblock 136 verändert sich dann an dieser Stelle derart, daß eine Drehung des Metallblocks 136 um die Biegestelle erfolgt. Dabei bildet die Biegestelle 134 die Drehachse. Durch die Drehung des Metallblocks 136 wird

auch das daran befestigte Prisma 60 gedreht und zwar in der Art, daß sich der Einfallswinkel  $\alpha_p$ , und damit die Dispersion verringert. Bei geeigneten Abmessungen der Komponenten der Anordnung kann die Dispersionsverringering durch die Drehung gerade so gestaltet werden, daß sie die Dispersionserhöhung durch die Erhöhung der mit  
5 der Umgebungstemperatur gekoppelten Prismen-temperatur gerade kompensiert.

In einem nicht dargestellten alternativen Ausführungsbeispiel ist das Prisma 60 um eine Achse parallel zur Dachkante 62 drehbar. Auch diese Drehung kann Schrittmotor-oder Piezo-gesteuert erfolgen. Das Prisma 60 wird dazu auf einem drehbaren Tisch befestigt.  
10 Durch eine Drehung des Prismas 60 wird neben der Änderung der Querdispersion die Verschiebung aller Ordnungen in Richtung des Pfeils 76 (Fig.3) beziehungsweise in der dazu entgegengesetzten Richtung bewirkt.

Am Kameraspiegel 68 sind zwei Piezokristalle vorgesehen, die über einen Computer und eine Spannungsversorgung angesteuert werden. Die Piezos sind derart am Kameraspiegel  
15 angebracht, daß dieser um zwei Achsen mittels der Piezos gedreht werden kann. Dadurch kann das gesamte Spektrum in der Austrittsebene ohne wesentliche Verzerrung in vertikaler und horizontaler Richtung verschoben werden.

In Fig.7 und Fig.8 ist der Aufbau des Kameraspiegels 68 im Detail dargestellt. Auf der Grundplatte 148 des Spektrometers ist eine senkrechte Platte 150 angeschraubt. Der Kameraspiegel 68 ist mit seiner Rückseite beweglich an dieser Platte 150 angebracht, wobei zwischen der Rückseite des Kameraspiegels 68 und der Platte 150 ein Zwischenraum 152 vorgesehen ist. Eine weitere Platte 154 sitzt in diesem Zwischenraum  
20 152 und ist mit einem in zwei zueinander senkrechten Richtungen beweglichen Gelenkelement mit der Platte 150 verbunden. Durch diese Platte 154 ragen zwei Piezoelemente 156 und 158. Die Piezoelemente 156 und 158 sind mit der Platte 154 fest verbunden. Wenn sich eines der Piezoelemente oder beide ausdehnen, wird ein Druck auf einen Druckpunkt auf der Oberfläche der senkrechten Platte 150 ausgeübt und die Platte  
25 154 verkippt. Die Platte 154 liegt an der Rückseite des Spiegels 68 an. Es wird somit auch eine Verkipfung des Spiegels bewirkt. Die Verkipfung erfolgt im wesentlichen um eine horizontale Achse 160 (s.Fig. 8), wenn der Druck durch das Piezoelement 158  
30

erfolgt und im wesentlichen um eine vertikale Achse 162, wenn der Druck durch das Piezoelement 156 erfolgt.

Der Flächendetektor 82 in der Austrittsebene 72 des Spektrometers ist ebenfalls drehbar  
5 gelagert. Dies ist in Fig. 9 dargestellt. Die Drehachse 164 steht senkrecht auf der Detektoroberfläche 166. Durch geeignete Anordnung eines weiteren Piezokristalls, der ebenfalls computergesteuert mit einer Spannung versorgt wird, kann der Detektor 82 um einen definierten Winkel gedreht werden.

10 Hierzu ist der Detektor 82 auf einem inneren Metallblock 168 angeordnet, der über eine Biegestelle, der mit der Drehachse 164 zusammenfällt, mit einem äußeren Metallblock 170 verbunden ist. Der äußere Metallblock 170 ist fest mit der Spektrometergrundplatte verbunden. Der äußere Metallblock 170 erstreckt sich auf drei Seiten um den inneren Metallblock herum, wobei zwischen den Blöcken ein Zwischenraum 172 gebildet wird.  
15 Durch den äußeren Metallblock 170 ragt ein Piezoelement 174, welches sich über den Zwischenraum 172 erstreckt und auf den inneren Metallblock 168 drückt. Der Druckpunkt zwischen Piezoelement 174 und innerem Metallblock 168 liegt in einem Abstand von der Biegestelle 164. Wenn sich das Piezoelement aufgrund einer Spannungsänderung ausdehnt/zusammenzieht, dann wird der innere Metallblock 168 mit  
20 dem darauf befindlichen Detektor um die Achse 164 gedreht.

Das Gerät unterliegt bei Temperatur- oder Druckschwankungen oder sonstigen Veränderungen der Geräte-Umgebung einer Drift, das heißt einer mechanischen Verschiebung bzw. Verdrehung aller optischen Bauelemente aus ihren Sollpositionen.  
25 Durch diese Drift werden die Spektrallinien am Detektor ggf. verschoben, verzerrt oder gedreht. Dabei kann sich auch der Abstand zwischen zwei Spektrallinien ändern.

Zur Ermittlung des Intensitätsverlaufs der Strahlung aus einer Lichtquelle 12 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Spektrum) wird das Gerät zunächst justiert. Dazu  
30 werden der Ordnungsverlauf und die Lage der Ordnungen mit einer Referenz verglichen.

Um die Spektrallinien im gesamten Spektralbereich mit einer Abweichung von weniger als einer Pixelbreite auf einer definierten Referenzposition zu halten, müssen die Stellelemente an Gitter, Prisma, Kameraspiegel und Detektor entsprechend regelmäßig nachjustiert werden. Bei einem klimatisierten Labor reicht im allgemeinen eine  
5 Justierung am Tag, während bei Anordnungen zum Beispiel draußen im mobilen Einsatz praktisch vor jeder Messung eine Justierung vorgenommen werden muß.

Es werden jeweils die Stellelemente bewegt, die den größten Effekt auf das Spektrum haben, unabhängig von der Ursache der ursprünglichen Verschiebung aus der  
10 Referenzlage. Die Ursache der Verschiebung ist oft auch nicht mehr feststellbar. Wenn sich zum Beispiel der Detektor aus seiner Lage linear verschoben hat, so wird trotzdem eine Justierung mittels der Piezoelemente am Kameraspiegel vorgenommen.

Bei der Geräteeinrichtung werden zunächst alle optischen Komponenten, d.h. Gitter,  
15 Kameraspiegel und Detektor in eine mittige Position gebracht. Dann wird eine Referenzlichtquelle, die über weite Bereiche des Spektrums Linienstrahlung emittiert, vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers eingekoppelt und so justiert, daß auf dem Detektor scharfe Linien erscheinen. Als Referenzlichtquelle eignet sich zum Beispiel eine Edelgas-Pen-Ray-Lampe.

20 Die Lage der Spektrallinien in diesem Zustand wird dann als Referenzlage gespeichert. Dies geschieht in Form von x- und y-Werten zur Beschreibung des Detektorbildelements und der zugehörigen Intensität in relativen Einheiten. Es werden dann für jedes Stellelement und für jede Referenzlinie Stellgrößen-Kombinationen ermittelt, mit denen  
25 das Referenzspektrum erhalten wird. Die Stellgrößen-Kombinationen müssen experimentell ermittelt werden, da hier Herstellungstoleranzen, Abweichungen der Lage der Achsen von einem Gerät zum anderen und sonstige Unterschiede zwischen den korrespondierenden Komponenten verschiedener Spektrometer zu unterschiedlichen Stellgrößen-Kombinationen führen. Ist diese einmal ermittelt, so kann sie solange  
30 verwendet werden, wie die gleichen Bauteile verwendet werden.



Die Stellgrößen sind voneinander abhängig. Ist zum Beispiel der Abstand zweier Spektrallinien in einer Ordnung im Vergleich zu dem Abstand zwischen den gleichen Linien im Referenzspektrum zu groß, so kann dies nicht einfach mit einer Drehung des Gitters kompensiert werden. Eine Drehung des Gitters ist nämlich mit einer  
5 Verschiebung beider Linien verbunden, die dann wiederum mit einer Kippung oder Drehung des Kameraspiegels kompensiert werden muß. Eine solche Drehung kann auch eine Drehung des gesamten Spektrums in der Austrittsebene bewirken. Diese wird dann durch Drehung des Detektors kompensiert.

10 Es existiert aber für jedes Spektrum ein Satz von Werten für die Stellgrößen, mit dem das Spektrum in die Referenzlage geschoben werden kann. Diese Zuordnung von Spektrallinienpositionen zu einem Satz von Werten für die Stellgrößen wird fest für jedes Spektrometer gespeichert und zur Justage verwendet. Die Stellgrößen sind im vorliegenden Fall: "Gitterwinkel", "horizontale Lage des Gesamtspektrums", "vertikale  
15 Lage des Gesamtspektrums" und "Detektorwinkel". Die Spektrallinienpositionen werden gekennzeichnet durch die Werte für x- und y-Position, Wellenlänge, Halbwertsbreite und Intensität der Spektrallinie. X und Y bezeichnen die Lage eines Bildelementes.

Zur Justage wird die Lage der Spektrallinien der Referenzlichtquelle bestimmt und mit  
20 dem gespeicherten Referenzspektrum verglichen. Danach werden die Stellelemente entsprechend der gespeicherten Zuordnung betätigt. In einem weiteren Schritt wird dann erneut die Lage der Spektrallinien geprüft. Liegen die Spektrallinien innerhalb eines vorgegebenen Intervalls um die Referenzlage, so befindet sich das Spektrometer im "Referenzzustand". Die Zuordnung ist aber möglicherweise nicht perfekt. Dies kann an  
25 Nichtlinearitäten liegen, oder daran, daß sich die Drehachsen nicht in ihrer optimalen Lage befinden. Dann liegen die Spektrallinien zwar näher an ihrer Referenzposition, aber nicht direkt darauf. Der Justiervorgang wird daher wiederholt, bis sich alle Spektrallinien an ihren Referenzpositionen befinden. Je nach Qualität der Zuordnungsvorschrift und der Stellelemente ist nur eine oder aber auch bis zu 100 Wiederholungen nötig. Danach  
30 befinden sich alle Spektrallinien in ihren Referenzpositionen. Das Spektrometer hat dann eine sehr genau definierbare Auflösung. Die Anordnung ist durch Rechnersteuerung auch

zur "online"-Stabilisierung geeignet. Dabei wird in regelmäßigen kurzen Abständen eine Justierung vorgenommen.

5 In Fig.10 und Fig.11 ist die Lageverschiebung verschiedener Spektrallinien bei veränderlicher Temperatur dargestellt. Es sind drei Spektrallinien dargestellt, von denen zwei (Ne1, Ne2) in zwei benachbarten Ordnungen jeweils am Ordnungsende liegen, während die dritte (Zn2) in einer dritten Ordnung in der Ordnungsmitte liegt. In Fig. 10 wurde nur die erste Neonlinie, die mit Ne1 bezeichnet ist, stabilisiert, d.h. es wurde nur die Translation des Spektrums über die beiden Piezoelemente am Kameraspiegel  
10 kompensiert. In Fig.11 ist die gesamte Stabilisierung aktiv, d. h. zusätzlich die Piezoelemente am Gitter und am Detektor und der passive Prismenkompensator. Man erkennt deutlich, daß die Linien erheblich weniger driften als ohne Stabilisierung. Die Nullpositionen für Ne2x, Ne2y, Zn2x und Zn2y sind zur besseren Übersicht jeweils parallelverschoben dargestellt.

15 Um ein möglichst gutes Signal-Untergrund-Verhältnis im Spektrum zu erhalten werden die Intensitäten derjenigen Detektorelemente, die mit Licht der gleichen Wellenlänge bestrahlt werden, aufaddiert (Binning). Dazu werden zunächst die zusammengehörigen Detektorelemente bestimmt. Diese "Binningbereiche" verlaufen jeweils etwa senkrecht  
20 zu den Ordnungen, die aufgrund der Prismendispersion gekrümmt sind.

Zunächst wird eine Detektorspalte 180 etwa in der Mitte des Detektors 184 ausgewählt, die im wesentlichen quer zu den Ordnungen 182 verläuft (Fig.12). Wenn die Ordnungen im wesentlichen entlang der Spalten verlaufen, wird eine Detektorzeile ausgewählt. Das  
25 Licht eines Kontinuum-Strahlers, welcher ein kontinuierliches Spektrum über den gesamten betrachteten Bereich ausstrahlt, wird in das Spektrometer eingekoppelt und die Intensitäten I auf den Detektorelementen der Detektorspalte 180 ermittelt. Der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom y-Wert entlang der Detektorspalte ist in Fig.13 dargestellt.

30 Die Ordnungsmitten liegen in etwa an den Maxima 184, die Minima 186 stellen die Mitten zwischen den Ordnungen dar. Um die Binning-Bereiche zu ermitteln, muß

zunächst der genaue Ordnungsverlauf jeder interessierenden Ordnung ermittelt werden. Dies kann durch Beschreibung der Minima zwischen den Ordnungen oder durch Beschreibung der Maxima erfolgen. Die Minima sind im vorliegenden Fall schärfer ausgeprägt als die Maxima und werden daher ausgewählt. Bei großer Ordnungstrennung sind die Maxima besser geeignet.

Als nächster Schritt werden die Detektorelemente bestimmt, auf denen die Intensität lokale Minima aufweist. Diese stellen die Mitten zwischen den Ordnungen dar. In Fig.13 sind das die y-Werte bei  $y=32, 66, 98, \dots, 1010$ . Diese Werte stellen zusammen mit dem x-Wert der Detektorspalte die Startwerte für die verschiedenen Ordnungen dar.

Als nächstes muß der Verlauf des Minimums entlang der Ordnung verfolgt und beschrieben werden. Hierzu wird ausgehend von einem lokalen Minimum  $(x_s, y_{m, \min})$  als Startwert das nächste Detektorelement  $(x_s+1, y_m)$  entlang der jeweiligen Ordnung sowie ein Detektorelement darüber und darunter  $(x_s+1, y_m \pm 1)$  ausgewählt. Das Bildelement dieser drei Bildelemente mit der geringsten Intensität wird als Minimum zwischen den zwei betrachteten Ordnungen für diese benachbarte Detektorspalte angenommen. Es dient wiederum als Ausgangswert für die Auswahl der nächsten drei benachbarten Bildelemente aus denen wiederum dasjenige mit der geringsten Intensität ausgewählt wird. Der Vorgang wird auf beiden Seiten der ursprünglichen Spalte für jede Ordnung wiederholt, bis für jede Spalte alle Minima bestimmt sind. Die Gesamtheit aller ausgewählten Bildelemente verläuft dann entlang des Minimums zwischen zwei Ordnungen. Drei Pixel sind für die Bestimmung der Minima ausreichend, da keine Sprünge im Verlauf der Ordnungen vorkommen.

Der Verlauf des Minimums zwischen zwei Ordnungen wird dann mittels einer Fit-Funktion, z.B. einem Polynom zweiter oder dritter Ordnung, das durch die ausgewählten Minima verläuft, beschrieben. Dadurch erreicht man die Kompensation von Digitalisierungseffekten, die daher kommen, daß die Ortsverteilung des Minimums in Sprüngen verläuft. Der Grad des Polynoms hängt vom Grad der Krümmung ab und beträgt 2 oder 3. Bei dem beschriebenen Spektrum ist ein Polynom 2. Grades angemessen. Es lautet dann

$$y_{\min}(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

wobei die Koeffizienten  $a_0, a_1$ , und  $a_2$  die Fit-Parameter darstellen und  $x$  die Spaltenzahl.  
 5 Dieser Vorgang wird für jede Ordnung wiederholt, bis alle Ordnungen durch Polynome mit festen Koeffizienten beschrieben sind. Das Resultat dieser Fit-Prozedur ist in Fig.14 dargestellt. Dort sind die Fit-Funktionen 188  $y(x)$  für alle interessierenden Ordnungen dargestellt.

10 Die Binning-Bereiche sind dann alle Detektorelemente einer Spalte zwischen je zwei benachbarten gefitteten Funktionen. Die Funktionen können auch nichtganzzahlige Werte annehmen. Dann werden die Funktionen über die Breite eines Detektorelements auf seinen Mittenwert festgelegt. Die Intensität an diesem Detektorelement wird entsprechend beim Binning nur anteilig berücksichtigt. Dadurch wird der  
 15 Digitalisierungseffekt, der beim Binning gewöhnlich auftritt, kompensiert.

Es ergibt sich eine Funktionenschar, die als solche in Form der Koeffizienten abgespeichert werden kann. Im vorliegenden Fall wurde aber auch die Funktionenschar gefittet durch einen sekundären Fit der Koeffizienten. Hierzu wurden die Koeffizienten  
 20 dargestellt durch eine Matrix:

$$a_{0,1}, a_{0,2} \dots a_{0,m}$$

$$a_{1,1}, a_{1,2} \dots a_{1,m}$$

$$a_{2,1}, a_{2,2} \dots a_{2,m}$$

25

und die korrespondierenden Koeffizienten jeder Ordnung, z.B. die konstanten Glieder  $a_{0,1}, a_{0,2} \dots a_{0,m}$  erneut durch eine Fitfunktion beschrieben. Es bleiben dann 3 Koeffizienten für jede der sekundären Fitfunktionen übrig. Das heißt, daß die gesamte Funktionenschar mittels 9 Koeffizienten beschrieben wird. Bei der Verwendung eines Polynoms 3.Grades  
 30 würden 16 Koeffizienten ausreichen. Dadurch wird die Datenmenge zur Beschreibung

des Ordnungsverlaufs erheblich reduziert. Außerdem sind die Funktionen  $y_m(x)$  zuverlässiger, da Digitalisierungseffekte, Rauschen etc. durch den Fit minimiert wurden.

Bei der Bestimmung der Binning-Bereiche für die tatsächliche Messung werden die  
5 Bildelemente anteilig berücksichtigt, jedoch Spaltenweise diskret. Der Binningbereich stellt den Bereich zwischen zwei Minima dar und die Intensitätswerte werden entsprechend aufaddiert. Durch dieses Verfahren erhält man aus einer 2-dimensionalen Intensitätsverteilung  $I(x,y)$  eine Schar von eindimensionalen Spektren  $I_m(x)$ , wobei  $m$  die Ordnung bezeichnet.

10 Um die für die Spektroskopiker interessante Funktion  $I(\lambda)$  zu erhalten, muß  $I_m(x)$  kalibriert werden. Hierzu muß jeder Position  $x$  des gebinnnten Spektrums eine Wellenlänge  $\lambda$  zugeordnet werden. Gesucht ist also zunächst die Funktion  $\lambda_m(x)$ .

15 Die Kalibrierung erfolgt durch Vergleich des gemessenen Spektrums mit einem Referenzspektrum, das von einem Linienstrahler mit einer hohen Anzahl an Spektrallinien aufgenommen wurde. Ein Ausschnitt eines solchen Spektrums ist in Fig. 16 und in Fig. 17 dargestellt. Für den UV-Bereich zwischen 200 - 350 nm sind die Platinlinien besonders gut geeignet. Die Liniendaten liegen bereits als Datei (Atlas) vor.  
20 In dieser Datei sind die Wellenlängen der Linienschwerpunkte und die relativen Intensitäten gespeichert. Im Bereich zwischen 650 nm - 1000 nm eignen sich die Edelgaslinien einer Pen-Ray-Lampe, bei denen die Spektren mit der Software aufaddiert wurden.

25 Das aufgenommene Spektrum muß zunächst bezüglich breitbandigem Untergrund korrigiert werden. In Fig. 16e ist der Untergrund mit 190 bezeichnet. Die Spektrallinien sind mit 192 bezeichnet. Der breitbandige Untergrund entsteht zum Beispiel durch Streulicht, nichtaufgelöste Rotations-Schwingungsbanden von Molekülen oder dergleichen.

30 Zur Untergrundkorrektur gibt es mehrere Verfahren. Üblicherweise wird der Untergrund zunächst bestimmt und dann vom ursprünglichen Spektrum subtrahiert. Zur Bestimmung

des Untergrunds wird die Funktion  $I_m(x)$  mit moving average geglättet. Das heißt, an jedem Punkt  $x$  wird die Intensität  $I(x)$  durch den Mittelwert

$$\bar{I}(x) = \frac{\sum_{v=v_{\min}}^{v_{\max}} I(x_v)}{v_{\max} - v_{\min} + 1}$$

5 ersetzt. Dabei entspricht die Breite  $v_{\max}$  des moving average etwa dem Doppelten einer Linienbreite. Wenn die durchschnittliche Linienbreite etwa 5 Pixel beträgt, so ist  $v_{\max} = 10$ . Bei der geglätteten Funktion wird dann jeder Wert, bei dem der Wert der ursprünglichen Kurve über dem Wert der geglätteten Kurve liegt, auf den Wert der geglätteten Kurve gesetzt.  
10

Im nächsten Schritt wird dann die auf diese Weise modifizierte Kurve erneut mit moving average geglättet. Auch nach dieser wiederholten Glättung der modifizierten Kurve wird die Kurve erneut modifiziert, indem die Werte, die über dem Wert der geglätteten Kurve liegen, auf den Wert der geglätteten Kurve gesetzt werden. Das Resultat der 2-fachen Glättung ist in Fig.16 a dargestellt. Man erkennt, daß die Peaks schrumpfen, während der Rest der geglätteten Kurve sich gut an die ursprüngliche Kurve anschmiegt.  
15

Der Prozess der Glättung und das Herabsetzen der Werte auf den Peaks wird 100 mal wiederholt. In Fig. 16b bis Fig.16e sind die ursprünglichen Werte und die Kurven mit 5-facher, 10-facher, 50-facher und 100-facher Wiederholung dargestellt. Am Ende spiegelt die geglättete Kurve den Wert der ursprünglichen Kurve ohne Peaks wieder, d.h. sie beschreibt den breitbandigen Untergrund.  
20

In Fig.17 a ist der Untergrund 190 und die ursprüngliche Kurve 194 mit Peaks 192 dargestellt. Im nächsten Schritt wird die Korrektur durchgeführt indem der Untergrund von der ursprünglichen Kurve subtrahiert wird. Die Differenzkurve 196 ist in Fig.17 b dargestellt. Man erkennt, daß bis auf ein Rauschen nur noch Peaks 192 im Spektrum vorhanden sind. Die gebinnte und Untergrund-korrigierte Kurve wird dann zur weiteren Kalibrierung verwendet.  
25  
30

Zunächst wird ein Startwert bestimmt. Das ist eine Linie, die dem Spektroskopiker gut bekannt ist. Beispiele hierfür sind: Linien, die in mehreren Ordnungen auftauchen, Na-Doppellinie, Hg253 o.ä., die ein besonders markantes Profil haben oder dem  
 5 Spektroskopiker sonst gut bekannt sind. Diesen bekannten ersten Linien wird die bekannte, genaue Wellenlänge sowie die bekannte Ordnungszahl  $m_0$  zugeordnet.

Weiterhin werden alle Spektrallinien, deren Intensität einen vorgegebenen Wert überschreiten, ermittelt. Dies geschieht, indem zunächst ein Schwellwert festgelegt wird  
 10 und das Maximum jeder Linie, die diesen Schwellwert überschreitet, ermittelt wird. Eine Spektrallinie wird dann angenommen, wenn die Linienflanken auf beiden Seiten des Maximums monoton bis auf einem Prozentsatz von 30% des Maximums abfallen. Für jede Linie, die dieses Kriterium erfüllt, wird dann die genaue Position des Schwerpunkts ermittelt, sowie die Intensität und Halbwertsbreite (in Pixeln) der Linie. Die Position (=x-  
 15 Wert) des Schwerpunkts braucht dabei keine ganzzahlige Zahl zu sein.

Das Ergebnis dieser Prozedur ist ein Katalog von Referenzlinien, deren Position auf dem Detektor und Eigenschaften genau bekannt sind. Für die bekannten ersten Linien in einer bekannten ersten Ordnung (Startordnung) wird dann eine Wellenlängenskala ermittelt,  
 20 indem die Wellenlängen  $\lambda_i$  durch ein Polynom 2. Ordnung gefittet werden nach:

$$\lambda_m(x) = a_0(m_0) + a_1(m_0)x + a_2(m_0)x^2$$

Dabei ist es günstig, wenn die bekannte erste Ordnung in der Mitte des Spektrums liegt.  
 25 Der Wert der Ordnung kann ermittelt werden aus den Nenndaten des Gitters. Diese Wellenlängenskala dient nun als Basis für die Berechnung einer vorläufigen Wellenlängenskala für die nächste benachbarten Ordnungen  $m \pm 1$  nach

$$\lambda_{m \pm 1}(x) = \lambda_m(x) \pm \Delta\lambda_{\text{FSR}},$$

mit dem "Freien Spektralbereich"  $\Delta\lambda_{\text{FSR}}=\lambda_m(x)/m$ . Die vorläufige Wellenlängenskala ist ausreichend, um die Referenzlinien, die in dieser Ordnung liegen, zu identifizieren. Die Wellenlängen der Referenzlinien werden aus der Datei mit den genauen Wellenlängen (Atlas) genommen und zugeordnet. Aus den Atlaswerten und den genauen  
 5 Schwerpunktspositionen der Referenzlinien wird durch einen Polynom-Fit erneut eine genaue Wellenlängenskala ermittelt. Dabei werden nur solche Referenzlinien berücksichtigt, für die der Atlaswert mit der Schwerpunkt-Wellenlänge der vorläufigen Wellenlängenskala innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs übereinstimmt.

10 Aus diesem Fit wird erneut eine vorläufige Wellenlängenskala für die nächste Ordnung  $m\pm 2$  bestimmt, mit der dann wiederum die Referenzlinien identifiziert werden. Auf diese Weise werden alle Ordnungen abgearbeitet, für die eine Wellenlängenskala ermittelt werden soll. Es ergibt sich eine komplette Zuordnung der Wellenlängen zu den Positionen. Bei dem Verfahren werden Linien mit schlechten Fitparametern durch  
 15 falschen Atlaswert oder falsche Zuordnung nicht berücksichtigt. Die Auswahl der "schlechten" Linien kann von Hand oder automatisch erfolgen. Im letzteren Fall müssen Qualitätskriterien für die Fitparameter in Form von Toleranzen eingefügt werden.

20 Wenn die Wellenlängenskala für jede Ordnung bestimmt ist, bilden die Koeffizienten eine Matrix. Die korrespondierenden Koeffizienten zeigen eine Ordnungsabhängigkeit. Diese Ordnungsabhängigkeit kann wiederum durch eine Fitfunktion beschrieben werden. Dabei hat sich für die Fitfunktion der Koeffizienten der 0.Ordnung ein Polynom als geeignet erwiesen, welches die  $1/m$ -Abhängigkeit mitberücksichtigt:

$$\begin{aligned} a_0(m) &= a_{00}m^{-1} + a_{01}m + a_{02}m^2 + a_{03}m^3 \\ a_1(m) &= a_{10} + a_{11}m + a_{12}m^2 + a_{13}m^3 \\ a_2(m) &= a_{20} + a_{21}m + a_{22}m^2 + a_{23}m^3 \end{aligned}$$

30 Auf diese Weise kann die Wellenlängenfunktion  $\lambda(x)$  mittels weniger Koeffizienten beschrieben und gespeichert werden. Das Spektrum  $I(\lambda)$  ergibt sich dann nach  $I(\lambda)=I(\lambda(x))$ .



In Fig.18 ist ein Echelle-Spektrometer nach einem weiteren Ausführungsbeispiel gezeigt. Die Strahlung, repräsentiert durch ihre optische Achse 200 wird vor Eintritt in das  
5     Spektrometer vorzerlegt. Hierfür ist eine Anordnung bestehend aus einem Eintrittsspalt 202, UV-beschichteten Toroid-Spiegeln 204 und 206, sowie einem Prisma 208 vorgesehen. Die Strahlung tritt dann durch eine Eintrittsspaltanordnung 210 mit zwei gekreuzten, versetzt angeordneten Eintrittsspalten 212 und 214. Ein Kollimatorspiegel 216 in Form eines sphärischen Spiegels reflektiert das Bündel in Richtung auf das  
10    Echelle-Gitter 218. Zwischen Echelle-Gitter 218 und Kollimatorspiegel 216 ist ein Prisma 220 zur Querdispersion angeordnet. Nach der Dispersion am Gitter 218 durchtritt die Strahlung erneut das Prisma und fällt auf einen Kameraspiegel 222. Der Kameraspiegel 222 fokussiert das dispergierte Licht in der Austrittsebene 224.

15    Das Gitter ist um eine Achse 226 drehbar gelagert. Das Prisma ist um eine Achse 228 drehbar gelagert. Der Kameraspiegel ist um zwei Achsen 230 und 232 drehbar gelagert und der Detektor (nicht dargestellt) ist um eine Achse 234 drehbar gelagert. Durch diese Anordnung ist eine Justierung des Spektrums in der Austrittsebene in eine Referenzlage ähnlich wie im ersten Ausführungsbeispiel möglich.

**Patentansprüche**

- 5 1. Echelle-Spektrometer mit Stellmitteln zum Einstellen der Lage der optischen Komponenten des Echelle-Spektrometers mittels welchen eine Lageänderung von Spektrallinien in der Austrittsebene bewirkbar ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stellmittel mittels einer Zuordnungsvorschrift bewegbar sind, die der Lageänderung der Spektrallinien jeweils eine definierte Stellgrößen-Kombination  
10 zuordnet.
2. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** einen Flächendetektor in der Austrittsebene.
- 15 3. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Flächendetektor eine Vielzahl von kartesisch angeordneten Bildelementen umfasst.
4. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Flächendetektor ein ansteuerbarer Charge Coupled Device-Detektor ist.  
20
5. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lage und Größe der Bildelemente an die Größe des Spaltbildes der Eintrittsspaltanordnung angepasst ist.
- 25 6. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Größe des Spaltbildes ein ganzzahliges Vielfaches der Größe der Bildelemente ist.
- 30 7. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stellmittel an den optischen Komponenten angebracht sind, mit denen die größte Lageänderung einer Spektrallinie in der Austrittsebene bewirkbar ist.

8. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stellmittel von einem Computer ansteuerbar sind.
- 5 9. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens eins der Stellmittel, mittels dessen die Stellgrößen einstellbar sind, ein an eine geregelte Spannungsversorgung angeschlossenes Piezoelement umfasst.
- 10 10. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine der Stellgrößen der Einfallswinkel auf das Echelle-Gitter ist.
- 15 11. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stellmittel, mittels welchem der Einfallswinkel auf das Echelle-Gitter einstellbar ist, eine von einem Schrittmotor angetriebene Feinspindel ist.
- 20 12. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine der Stellgrößen der Einfallswinkel auf ein Prisma ist, mittels welchem die Ordnungen des Echelle-Spektrums quer zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters durch Querdispersion trennbar sind.
- 25 13. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **gekennzeichnet durch** ein Prisma, mittels welchem die Ordnungen des Echelle-Spektrums quer zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters durch Querdispersion trennbar sind, und einen Kompensator, der mit dem Prisma in Verbindung steht, und der sich bei Temperaturschwankungen derart ausdehnt oder zusammenzieht, daß eine Prismendrehung bewirkbar ist, mit welcher temperaturbedingte Änderungen der Prismendispersion kompensierbar sind.
- 30 14. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kompensator umfasst:

- (a) einen Messing-Zylinder,
- (b) einen Invar-Hohlzylinder zur coaxialen Aufnahme des Messing-Zylinders,
- 5 (c) einen ersten Metallblock, der fest mit dem Invar-Hohlzylinders verbunden ist, wobei sich der Messingzylinder durch den Invar-Hohlzylinder und den Metallblock und über diesen hinaus erstreckt und
- 10 (d) einen zweiten Metallblock an welchem das Prisma befestigt ist und der über eine Biegestelle mit dem ersten Metallblock verbunden ist derart, daß der Messingzylinder einen temperaturabhängigen Druck auf den zweiten Metallblock ausübt.
- 15 15. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine der Stellgrößen die horizontale Ausrichtung eines im Echelle-Spektrometer angeordneten Kameraspiegels ist.
- 20 16. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine der Stellgrößen die vertikale Ausrichtung eines im Echelle-Spektrometer angeordneten Kameraspiegels ist.
- 25 17. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 2 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine der Stellgrößen der Drehwinkel des Detektors um eine Drehachse ist, die im wesentlichen senkrecht zur Detektoroberfläche verläuft.
- 30 18. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Detektor auf einem ersten Befestigungsteil befestigt ist, welches über eine Biegestelle mit einem zweiten Befestigungsteil verbunden ist und mittels eines an einem der Befestigungsteile vorgesehenen Piezoelements Druck auf das jeweils andere Befestigungsteil ausübbar ist derart, daß der Detektor um einen vorgebbaren Winkel drehbar ist.

19. Echelle-Spektrometer nach einem der vorgehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch Speichermittel zum Speichern der Zuordnungsvorschrift.**
- 5 20. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß die Zuordnungsvorschrift in Form von Werten für mögliche Lageänderungen von Spektrallinien speicherbar ist und den zugehörigen Stellwerten für jede der vorgesehenen Stellgrößen, mittels derer die Spektrallinie von der gemessenen Lage in eine Soll-Lage verschiebbar ist.**
- 10 21. Verfahren zur Kompensation von Verschiebungen eines Echelle-Spektrums in der Austrittsebene eines Echelle-Spektrometers nach einem der vorgehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch die Schritte:**
- 15 (a) Ermitteln der Lage von ausgewählten Spektrallinien,
- (b) Vergleich der so ermittelten Lage der Spektrallinien mit einer vorgegebenen Soll-Lage,
- 20 (c) Ermittlung einer Stellgrößen-Kombination für die Stellmittel mittels einer Zuordnungsvorschrift, die jeder Lageänderung eine definierte Stellgrößen-Kombination zuordnet, und
- (d) Betätigung der Stellmittel entsprechend der so ermittelten Stellgrößen-Kombination.
- 25 22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß die Zuordnungsvorschrift unabhängig von der Ursache möglicher Lageverschiebungen ist.**

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß Schritte (a) bis (d) wiederholt werden, bis sich die Lage der Spektrallinien innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs zur Soll-Lage befindet.
- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) wenigstens zwei Spektrallinien in einer Ordnung ausgewählt werden.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuordnungsvorschrift nur Lageänderungen in Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters berücksichtigt.
- 10 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) wenigstens zwei Spektrallinien in einer Ordnung und wenigstens eine dritte Spektrallinie in einer anderen Ordnung ausgewählt werden.
- 15 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Spektrallinie in einer Ordnung liegt, die wenigstens 5 Ordnungen von der Ordnung der anderen ausgewählten Spektrallinien entfernt ist.
- 20 28. Echelle-Spektrometer mit einem Echelle-Gitter und einem weiteren Dispersionselement zur Ordnungstrennung der Ordnungen des Echelle-Spektrums quer zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters, und einem Flächendetektor mit einer Vielzahl von Detektorelementen in der Austrittsebene des Spektrometers zur Erfassung des zweidimensionalen Echelle-Spektrums, gekennzeichnet durch
- 25 (a) Mittel zum Einstrahlen von Licht eines Strahlers mit kontinuierlichem Spektrum,
- (b) Mittel zur Bestimmung von Detektorelementen, auf welchen das Licht des
- 30 Strahlers mit kontinuierlichem Spektrum ein Minimum zwischen den Ordnungen annimmt und

- (c) Rechnermittel zur Bestimmung einer Funktion aus einer Vielzahl von Punkten auf dem Detektor.

- 5      29. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mit  
auswählbaren, benachbarten Detektorelementen messbare Intensität hardwaremäßig  
zu einem Intensitätswert zusammenfassbar ist.
- 10      30. Echelle-Spektrometer nach einem der Ansprüche 28 oder 29, **dadurch**  
**gekennzeichnet, daß** die Ordnungstrennung gerade so groß ist, daß die  
Intensitätsminima zwischen den Ordnungen sich auf nicht mehr als zwei  
Detektorelemente quer zu den Ordnungen verteilen.
- 15      31. Verfahren zur Bestimmung von Binning-Bereichen eines Flächendetektors für  
zweidimensionale Echelle-Spektren in der Austrittsebene eines Echelle-  
Spektrometers nach einem der Ansprüche 28 bis 30, **gekennzeichnet durch die**  
**Schritte**
- 20      (a) Ermitteln der Lage  $(x, y_{\min, m})$  desjenigen Detektorelements für jede Spalte  $(x)$ ,  
auf dem die Intensität  $(I)$  eines Strahlers mit kontinuierlichem Spektrum  
 $(I(\lambda) = \text{constant})$  ein Minimum  $(I_{\min} = I(x, y_{\min, m}))$  zwischen zwei Ordnungen ( $m$   
und  $m+1$ ) annimmt,
- 25      (b) Ermitteln einer Funktion  $(y_{\min, m}(x))$ , die den Verlauf des Intensitätsminimums  
 $(I_{\min})$  zwischen zwei Ordnungen ( $m$  und  $m+1$ ) als Funktion der Spaltenzahl  
 $(x)$  darstellt,
- 30      (c) Wiederholen der Schritte (a) und (b) für den Verlauf  $y_{\min, m-1}(x)$  wenigstens  
eines Intensitätsminimums zwischen den nächsten zwei benachbarten  
Ordnungen ( $m-1$  und  $m$ )

- (d) Bestimmen von Binning-Bereichen für eine Ordnung (m), die sich aus allen Detektorelementen (x,y) zusammensetzen, für die gilt:

$$x = \text{constant und } y_{\min, m-1}(x) < y < y_{\min, m}(x).$$

- 5 32. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet, daß** statt des Verlaufs des Intensitätsminimums der Verlauf des Intensitätsmaximums bestimmt wird und die Binning-Bereiche sich über einen Bereich erstrecken, für den gilt:

$x = \text{constant und } |y| < y + |\Delta y_{m, m+1}/2|$ , wobei  $(\Delta y_{m, m+1})$  den Abstand zwischen dem Maximum der Ordnung m und dem Maximum der Ordnung m+1 bezeichnet.

10

33. Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lage des Detektorelements nach Schritt (a) ermittelt wird durch folgende Schritte

(a1) Auswählen einer Detektorspalte (x),

15

(a2) Einstrahlen von Licht eines Strahlers mit kontinuierlichem Spektrum in das Spektrometer,

(a3) Bestimmen des Detektorelements in der ausgewählten Spalte (x) auf der das Intensitätsminimum für eine ausgewählte Ordnung (m) liegt,

20

(a4) Bestimmen des Detektorelements der nächsten benachbarten Spalte (x+1), auf der das Intensitätsminimum der drei zueinander benachbarten Detektorelemente liegt, die unmittelbar an das in Schritt (a3) bestimmte Detektorelement grenzen und

25

(a5) wiederholen des Schrittes (a4) für alle Spalten (x).

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Funktion nach Schritt (b) von einer Fitfunktion  $y_{\min} = y(x)$  durch die nach Schritt (a) ermittelten Detektorelemente gebildet wird.

30



35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Fitfunktion ein Polynom ist.
- 5 36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Polynom ein Polynom zweiten Grades ist.
37. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Polynom ein Polynom dritten Grades ist.
- 10 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktion für jede Ordnung gespeichert wird.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Koeffizienten des Polynoms für jede Ordnung gespeichert werden.
- 15 40. Verfahren nach einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß aus den miteinander korrespondierenden Koeffizienten des Polynoms jeder Ordnung eine sekundäre Funktion gebildet wird und diese Funktion mittels einer Fitfunktion optimiert wird.
- 20 41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre Fitfunktion wiederum von einem Polynom gebildet wird.
- 25 42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Polynomkoeffizienten der sekundären Fitfunktion gespeichert werden.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Spalten des Detektors im wesentlichen senkrecht zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters liegen.
- 30

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 43, **dadurch gekennzeichnet, daß**  
statt Detektorspalten Detektorzeilen verwendet werden.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 44, **dadurch gekennzeichnet, daß die**  
5 Detektorspalte, die nach Schritt (a1) ausgewählt wird, im wesentlichen mittig im  
Spektrum liegt.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 45, **dadurch gekennzeichnet, daß die**  
Binning-Bereiche Intensitäten von Detektorelementen anteilig berücksichtigen,  
10 wenn der Wert der Fitfunktion auf einem Detektorelement keinen ganzzahligen  
Wert in der Mitte des Detektorelements in x-Richtung annimmt.
47. Echelle-Spektrometer mit einem Echelle-Gitter und einem weiteren  
Dispersionselement zur Ordnungstrennung der Ordnungen des Echelle-Spektrums  
15 quer zur Dispersionsrichtung des Echelle-Gitters, und einem Flächendetektor mit  
einer Vielzahl von Detektorelementen in der Austrittsebene des Spektrometers zur  
Erfassung des zweidimensionalen Echelle-Spektrums, **gekennzeichnet durch**
- (a) Mittel zum Einstrahlen von Licht wenigstens eines Strahlers mit einem  
20 Linienspektrum,
- (b) Mittel zur Identifizierung wenigstens einer Spektrallinie des Linienspektrums
- (c) Mittel zum Speichern und Wiedergeben von Referenzwellenlängen für das  
25 Linienspektrum.
48. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet, daß einer der**  
Strahler eine Pen-Ray-Lampe mit einer Vielzahl von Edelgaslinien ist.
49. Echelle-Spektrometer nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet, daß einer der**  
30 Strahler eine Platin-Hohlkathoden-Lampe ist.

50. Verfahren zur Wellenlängenkalibrierung von Echellespektren, bei denen sich die Wellenlängen auf eine Mehrzahl von Ordnungen verteilen, gekennzeichnet durch die Schritte

5

(a) Aufnehmen eines linienreichen Referenzspektrums mit bekannten Wellenlängen für eine Vielzahl der Linien,

10

(b) Bestimmen der Lage einer Vielzahl von Peaks des Referenzspektrums in dem aufgenommenen Spektrum,

(c) Auswählen von wenigstens zwei ersten Linien in einer bekannten Ordnung, mit bekannter Lage und Wellenlänge,

15

(d) Bestimmen einer Wellenlängenskala für die Ordnung, in welcher die bekannten Linien liegen, durch eine Fitfunktion  $\lambda_m(x)$ ,

20

(e) Bestimmen einer vorläufigen Wellenlängenskala  $\lambda_{m\pm 1}(x)$  für wenigstens eine benachbarte Ordnung  $m\pm 1$  durch Addition/Subtraktion einer Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda_{\text{FSR}}$ , die einem freien Spektralbereich entspricht nach

$$\lambda_{m\pm 1}(x) = \lambda_m(x) \pm \Delta\lambda_{\text{FSR}}, \text{ mit } \Delta\lambda_{\text{FSR}} = \lambda_m(x)/m$$

25

(f) Bestimmen der Wellenlängen von Linien in dieser benachbarten Ordnung  $m\pm 1$  mittels der vorläufigen Wellenlängenskala  $\lambda_{m\pm 1}(x)$ ,

(g) Ersetzen der vorläufigen Wellenlänge von wenigstens zwei Linien durch die nach Schritt (a) vorgegebene Referenzwellenlänge dieser Linien,

30

(h) Wiederholen der Schritte (d) bis (g) für wenigstens eine weitere benachbarte Ordnung.

51. Verfahren nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzspektrum sich aus den Linienspektren mehrerer Referenzstrahler zusammensetzt.
52. Verfahren nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzstrahler gleichzeitig in das Spektrometer eingekoppelt werden.
53. Verfahren nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzspektren der Referenzstrahler nacheinander eingestrahlt und zu einem Referenzspektrum aufaddiert werden.
54. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 53, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzspektrum die Edelgaslinien einer Pen-Ray-Lampe umfaßt.
55. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzspektrum die Linien einer Platin-Hohlkathoden-Lampe umfaßt.
56. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzspektrum die Natrium-Doppellinie bei 583 nm umfaßt und diese als erste Linien bei Schritt (c) dienen.
57. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzspektrum die Hg-Linien bei 253 nm umfassen und diese als erste Linien bei Schritt (c) dienen.
58. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 57, dadurch gekennzeichnet, daß vor Schritt (b) eine Untergrund-Korrektur bezüglich breitbandigem Untergrund durchgeführt wird.
59. Verfahren nach Anspruch 58, dadurch gekennzeichnet, daß die Untergrund-Korrektur die folgenden Schritte umfaßt:

- (a1) Glätten der aufgenommenen Spektralkurve
- 5 (a2) Bestimmen aller Werte der ursprünglichen Kurve, deren Wert über dem Wert der geglätteten Kurve liegt, und Reduzierung dieser Werte auf den Wert der geglätteten Kurve,
- (a3) wenigstens zweifaches Wiederholen der Schritte (a1) bis (a2),
- 10 (a4) Subtraktion der auf diese Weise erhaltenen Untergrundkurve von der ursprünglichen Kurve.
60. Verfahren nach Anspruch 59, dadurch gekennzeichnet, daß das Glätten der Kurve mittels moving average erfolgt.
- 15 61. Verfahren nach Anspruch 60, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite des moving average das doppelte einer durchschnittlichen Linienbreite einer Referenzlinie beträgt.
- 20 62. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß die Lage der Peaks des Referenzspektrums bestimmt werden, durch
- (b1) Festlegen eines Schwellenwerts,
- 25 (b2) Bestimmen der Maxima aller Kurvenverläufe oberhalb des Schwellenwerts,
- (b3) Auswahl der Maxima, deren Nachbarpixel Peakflanken bilden, die auf beiden Seiten des Maximums monoton auf einen vorgegebenen Prozentsatz des Maximums abfallen. und
- 30 (b4) Bestimmen des Peakschwerpunkts als Lage der Peaks, deren Maxima nach (b3) ausgewählt wurden.

- 5
63. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 62, **dadurch gekennzeichnet, daß** Ordnung, Intensität, Schwerpunkt, Maximum und Linienbreite der gefundenen Peaks in einer Datei gespeichert werden.
64. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 63, **dadurch gekennzeichnet, daß** die bekannten ersten Linien in einer mittleren Ordnung liegen.
- 10 65. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 64, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ordnung der bekannten ersten Linien aus der Gitterkonstanten des Echellegitters bestimmt wird.
66. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 65, **dadurch gekennzeichnet, daß** Linien mit schlechten Fitparametern nicht berücksichtigt werden.
- 15 67. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 66, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fitfunktion ein Polynom ist.
68. Verfahren nach Anspruch 67, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polynom zweiten oder dritten Grades ist.
- 20 69. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 68, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wellenlängenskala in Form der Fitparameter abgespeichert wird.
- 25 70. Verfahren nach einem der Ansprüche 50 bis 68, **dadurch gekennzeichnet, daß** korrespondierende Fitparameter jeder Ordnung durch eine sekundäre Fitfunktion beschrieben werden.
- 30 71. Verfahren nach Anspruch 70, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wellenlängenskala in Form der sekundären Fitparameter abgespeichert wird.

72. Verfahren zur Untergrundbestimmung und- Korrektur von breitbandigem Untergrund, gekennzeichnet durch die Schritte:

(a) Glätten der aufgenommenen Spektralkurve

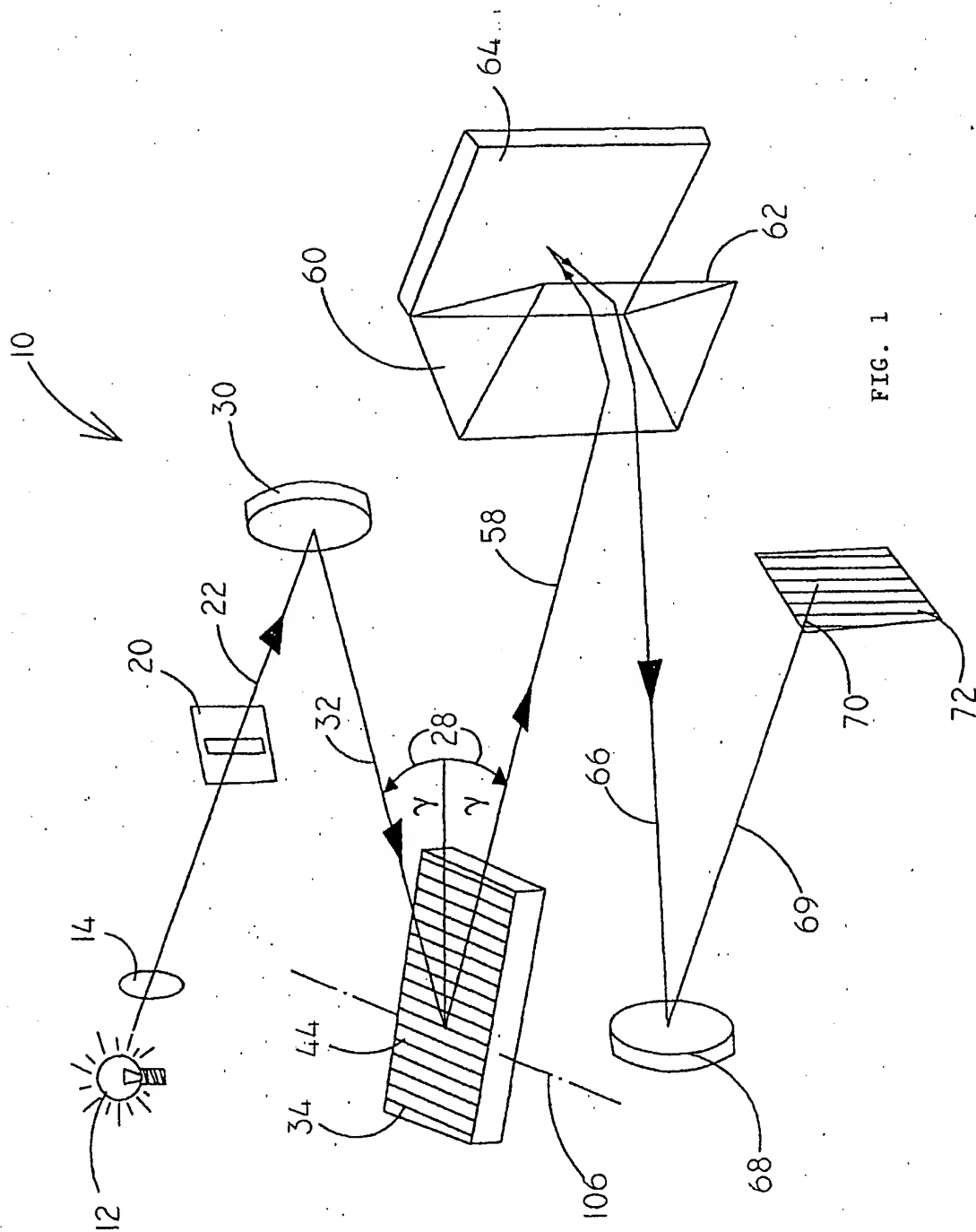
(b) Bestimmen aller Werte der ursprünglichen Kurve, deren Wert über dem Wert der geglätteten Kurve liegt, und Reduzierung dieser Werte auf den Wert der geglätteten Kurve,

(c) wenigstens zweifaches Wiederholen der Schritte (a) bis (b),

(d) Subtraktion der auf diese Weise erhaltenen Untergrundkurve von der ursprünglichen Kurve.

73. Verfahren nach Anspruch 72, dadurch gekennzeichnet, daß das Glätten der Kurve mittels moving average erfolgt.

74. Verfahren nach Anspruch 73, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite des moving average das doppelte einer durchschnittlichen Linienbreite einer Referenzlinie beträgt.





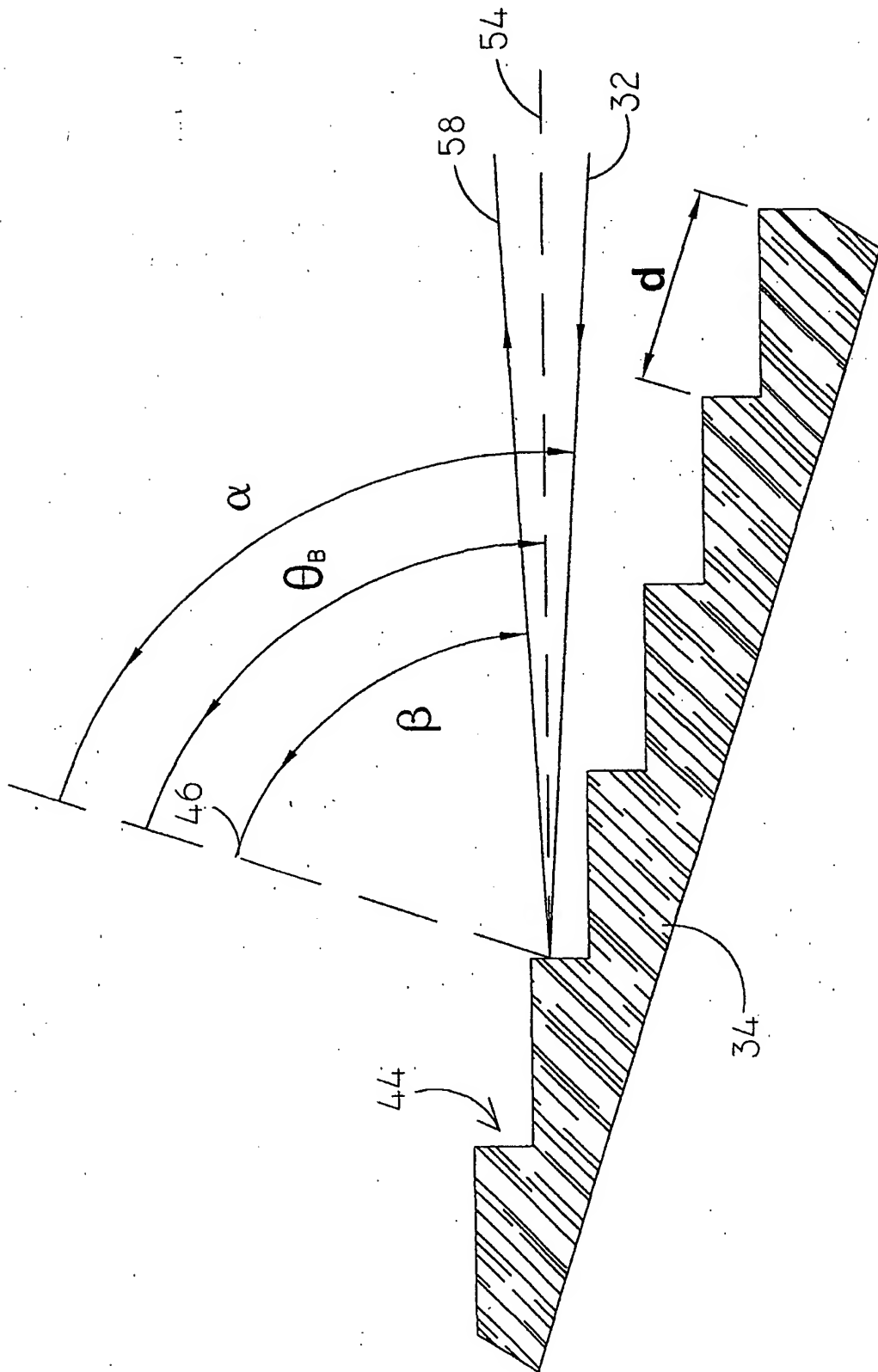


FIG. 2

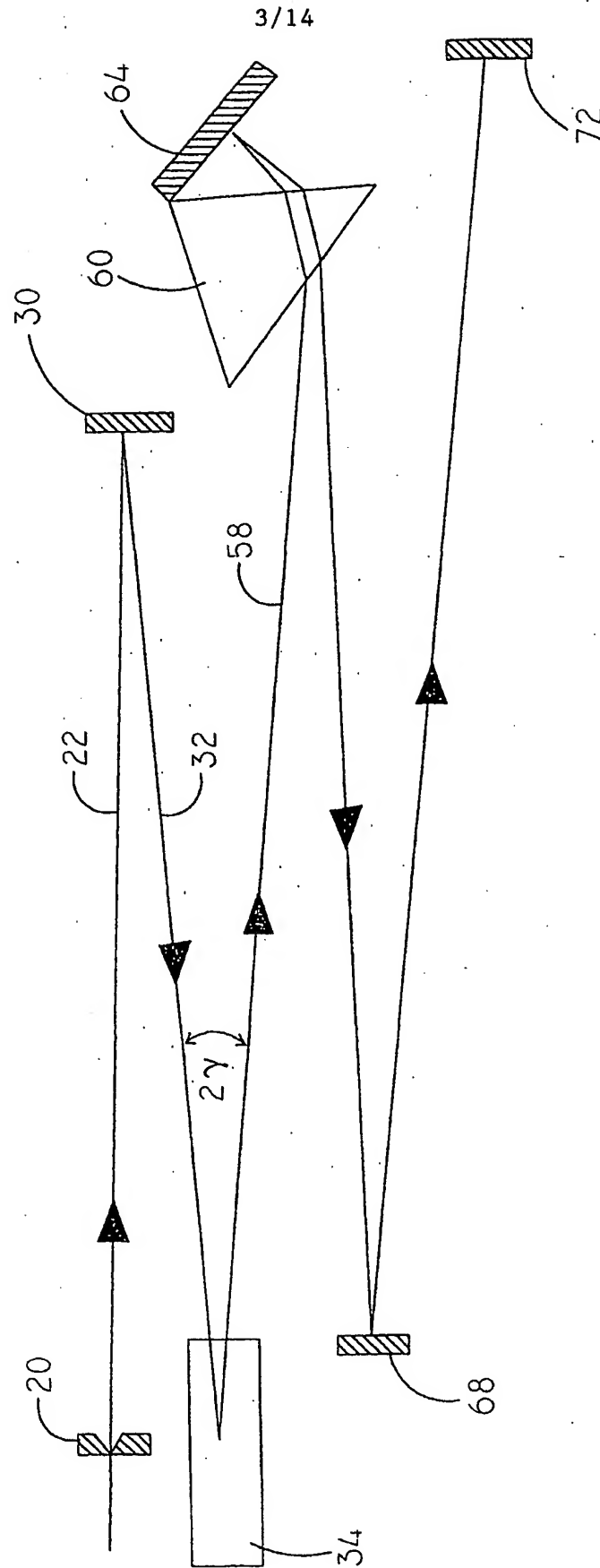


FIG. 3

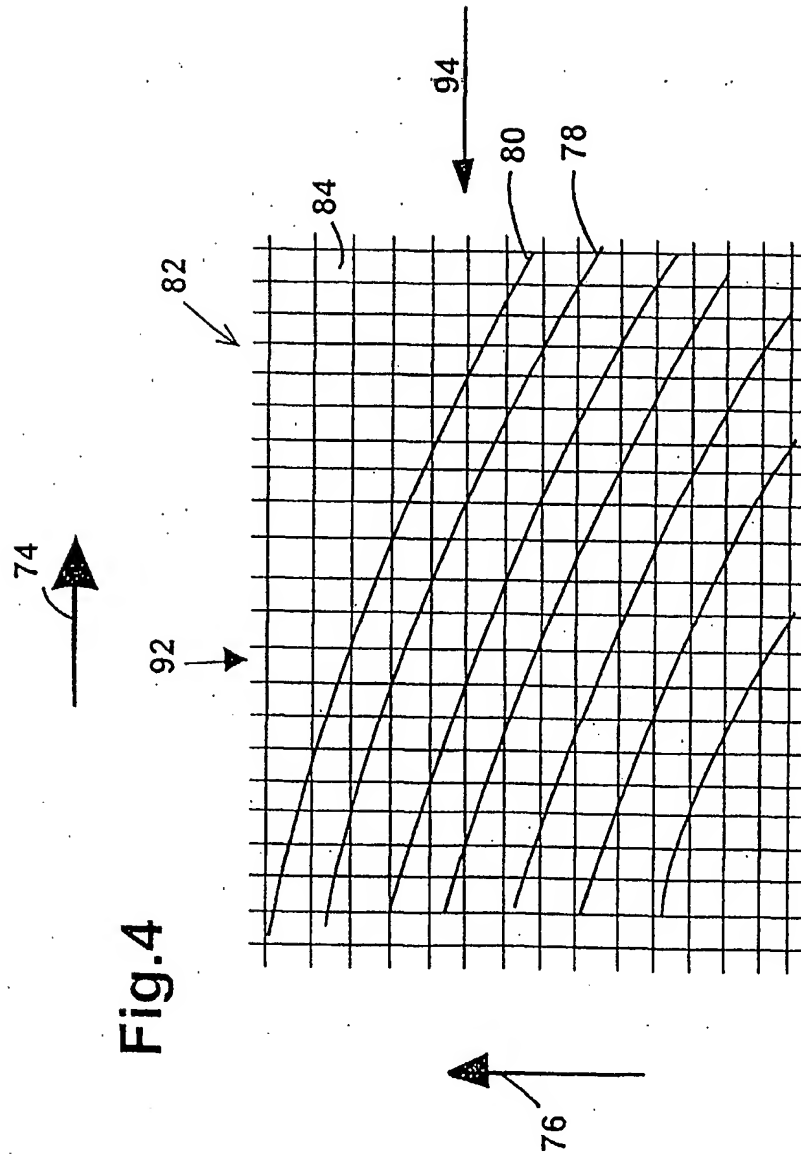
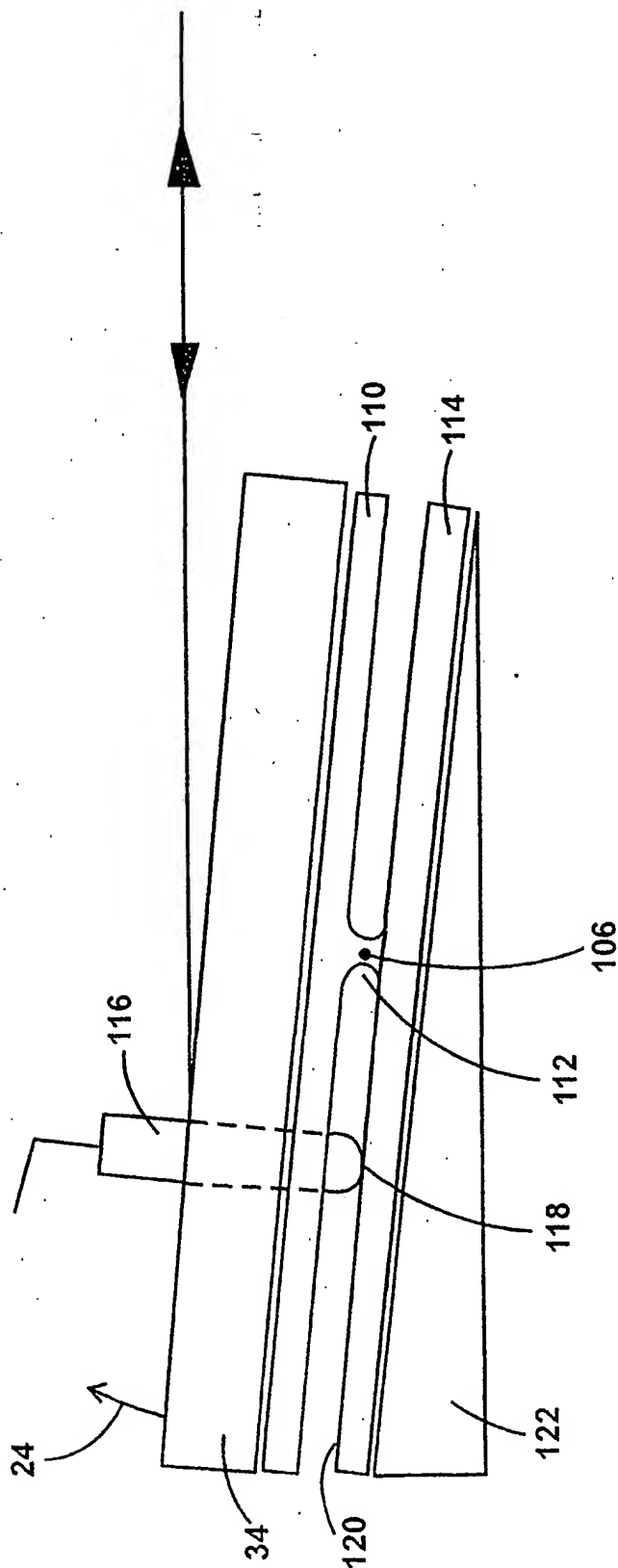


Fig. 4



**Fig. 5**

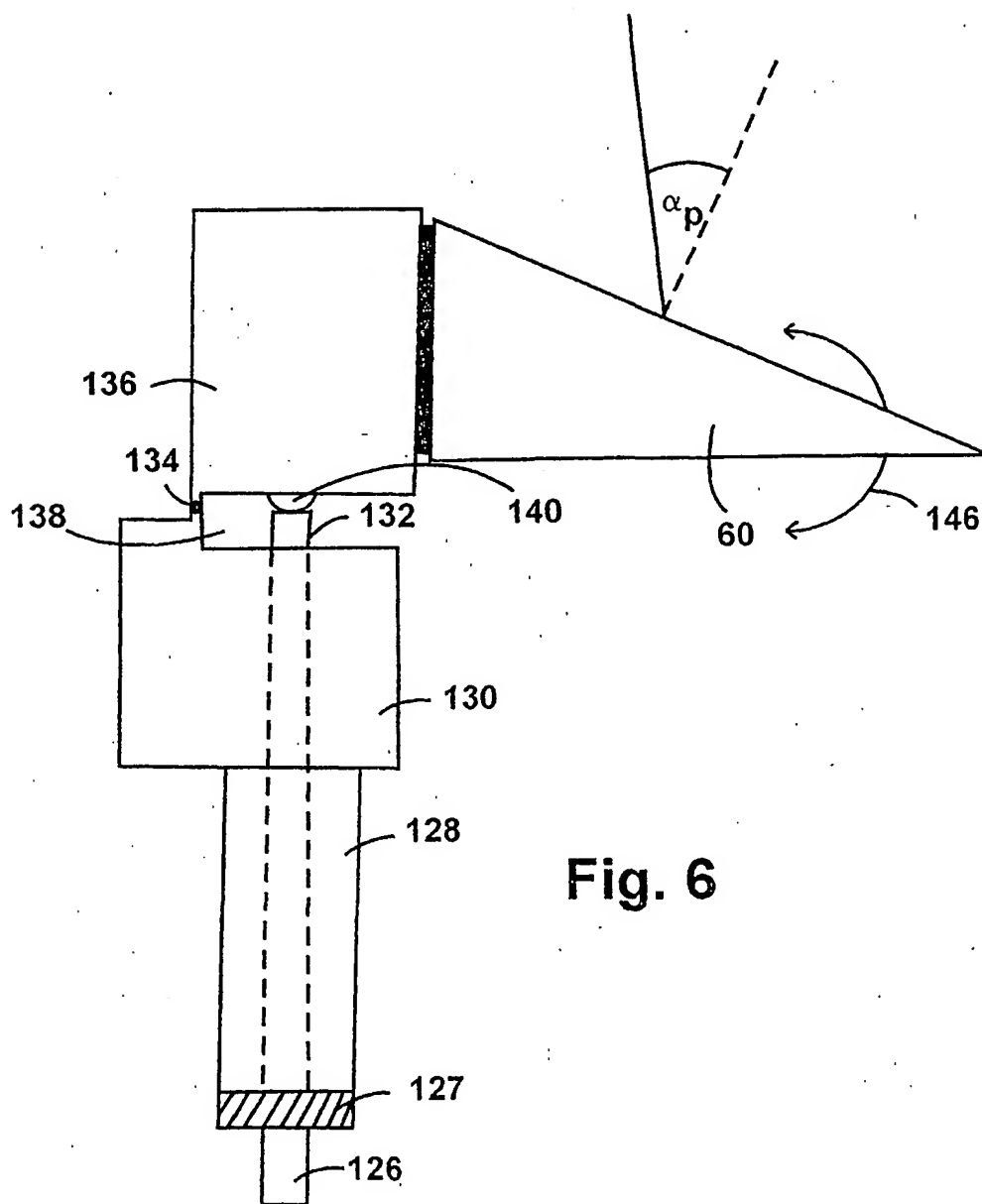
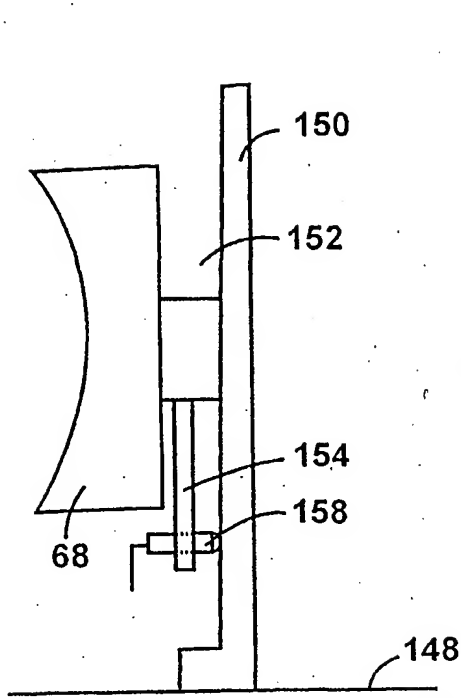
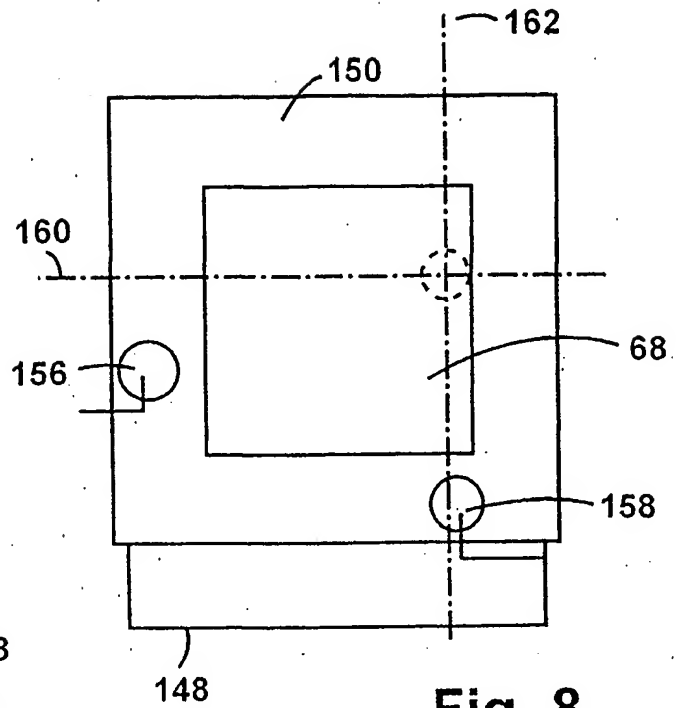


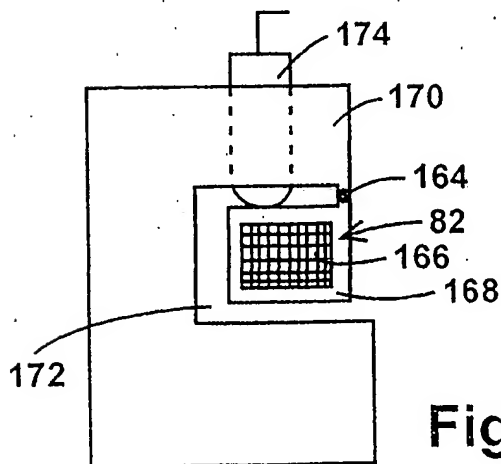
Fig. 6



**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**

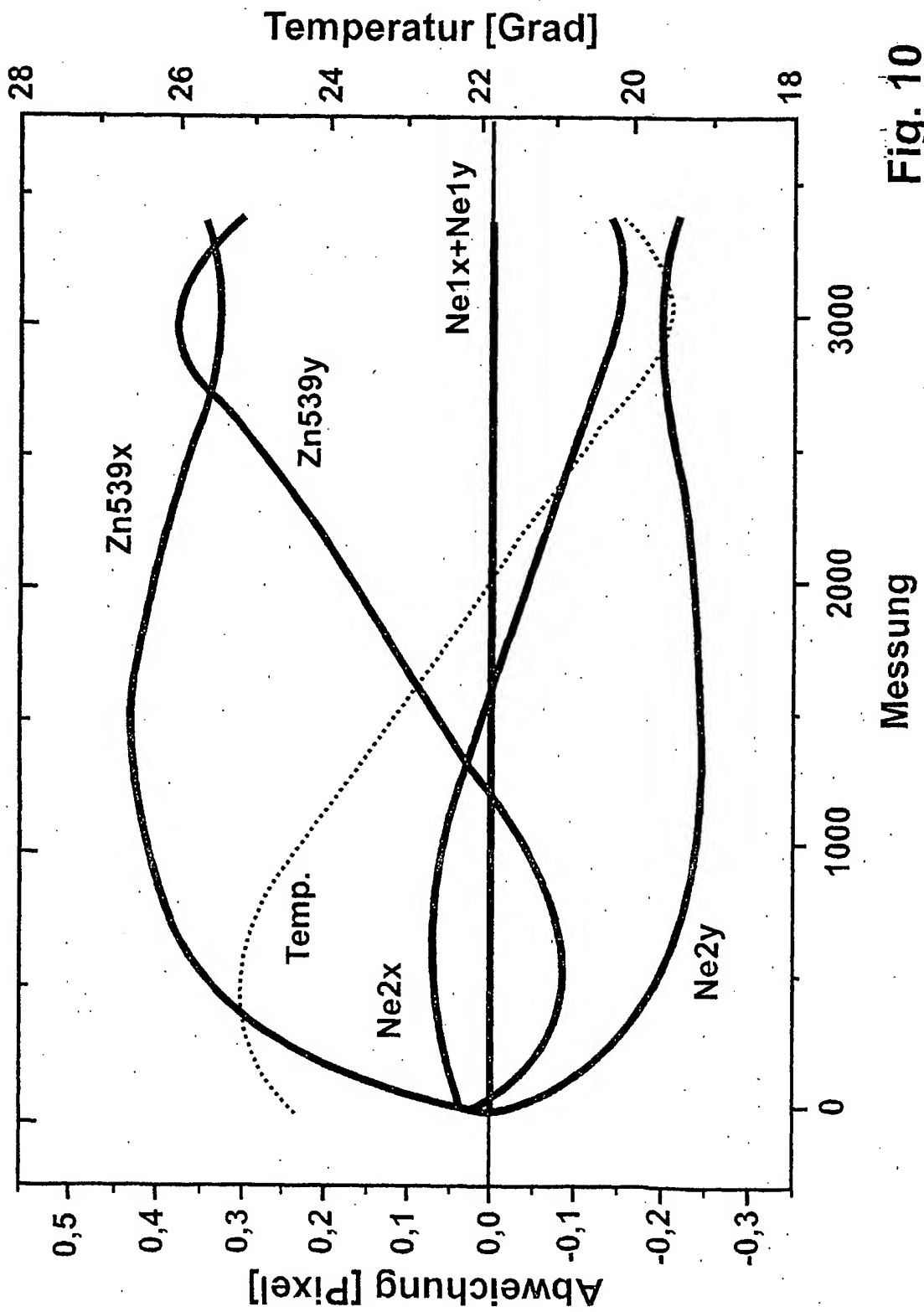


Fig. 10

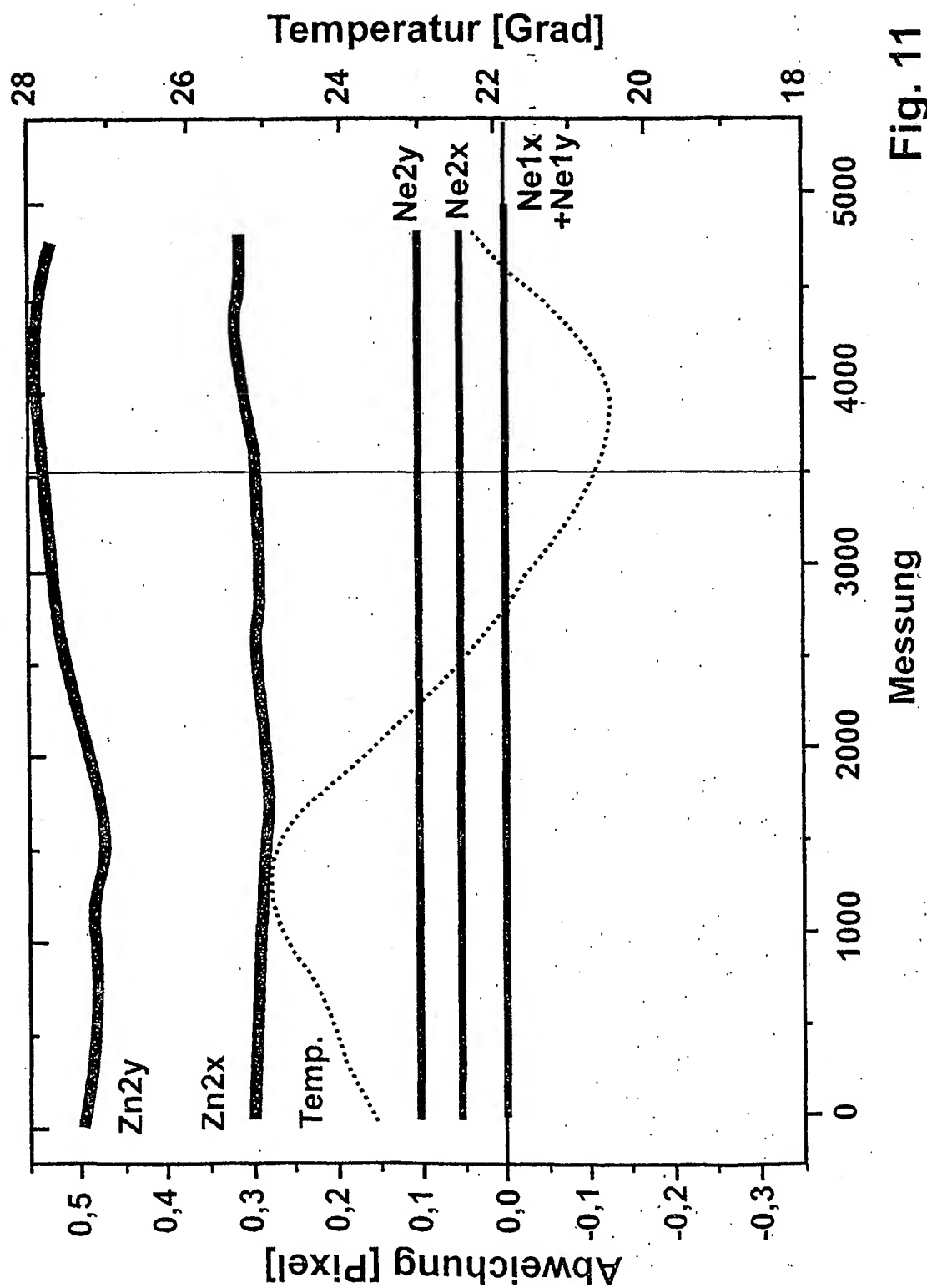


Fig. 11



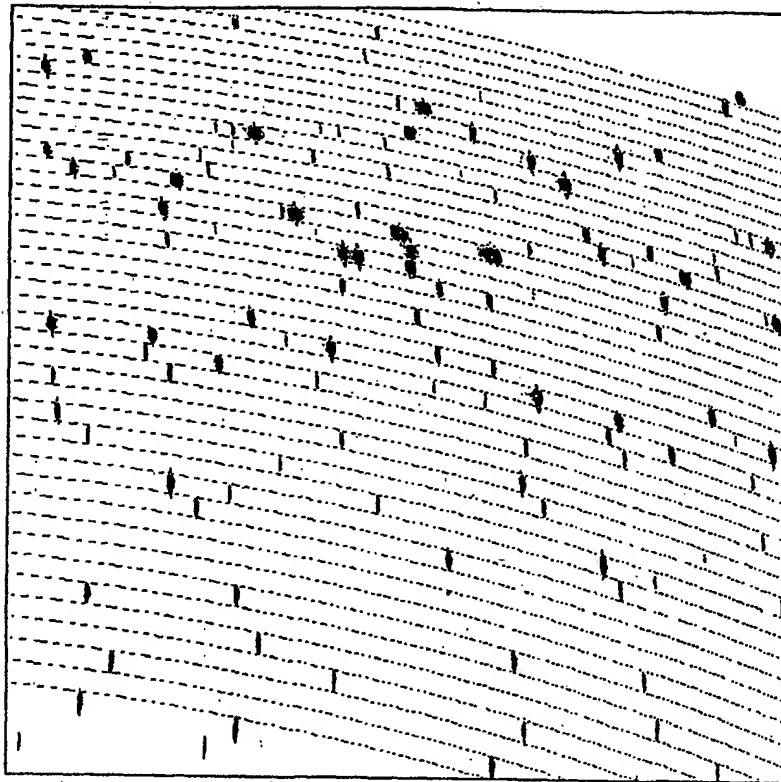


Fig. 15

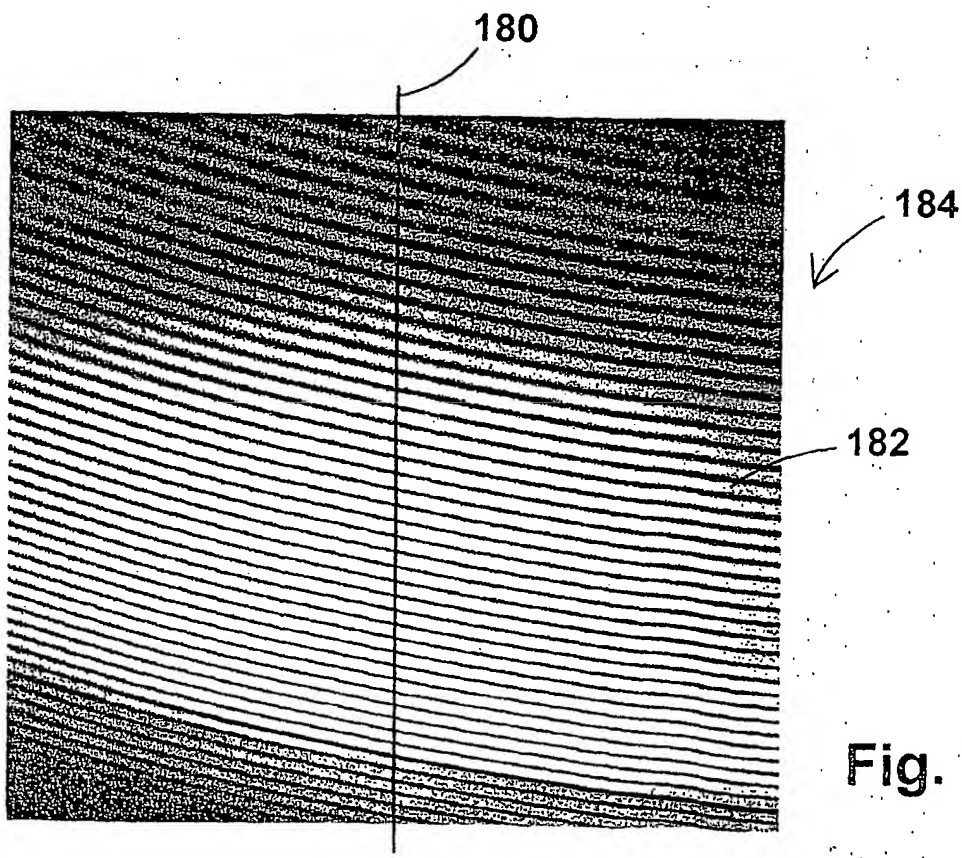


Fig. 12

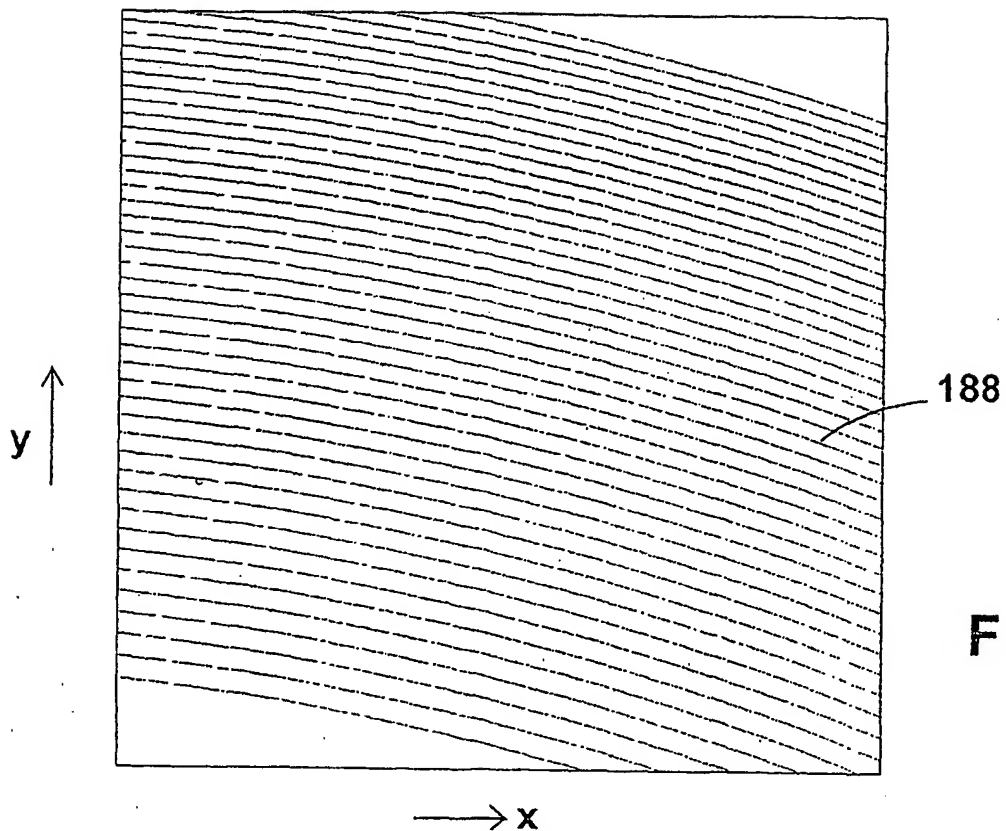


Fig. 14

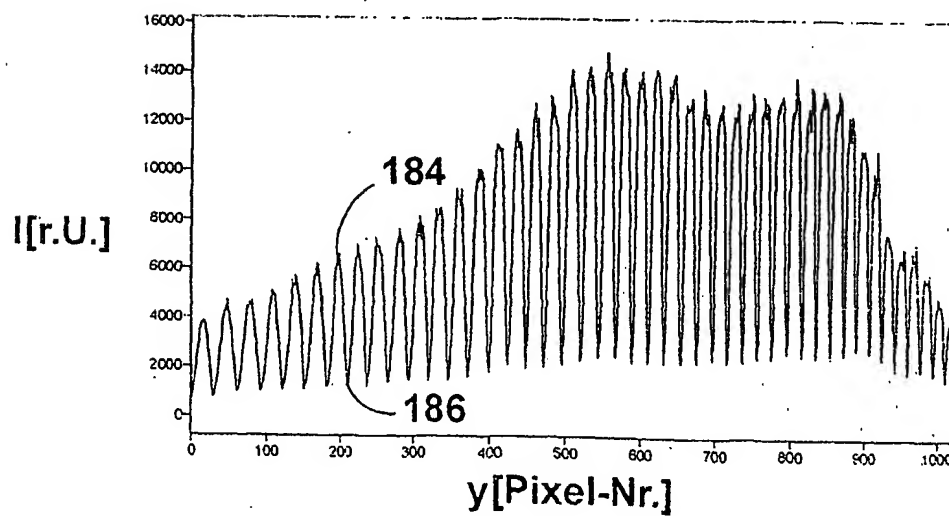


Fig. 13

12/14

2

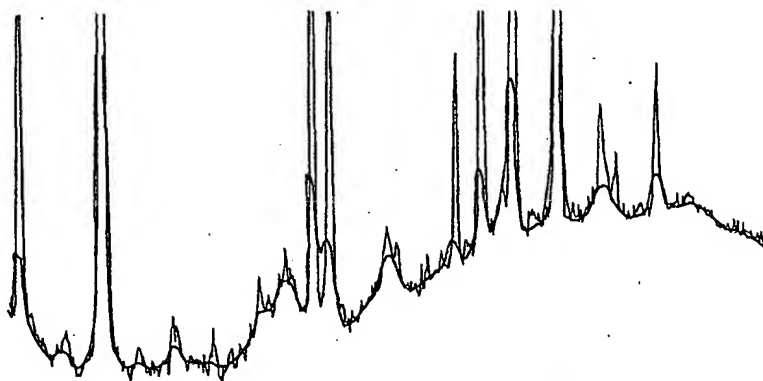


Fig. 16a

5

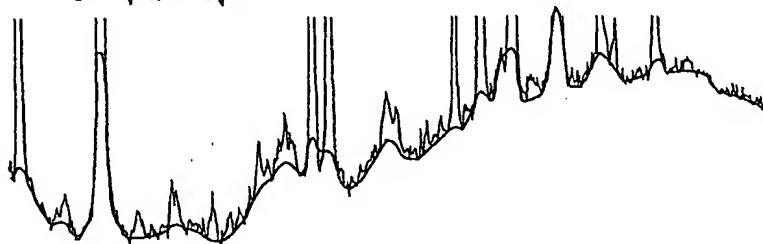


Fig. 16b

10

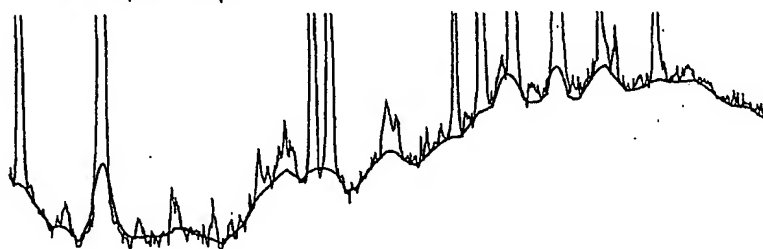


Fig. 16c

50

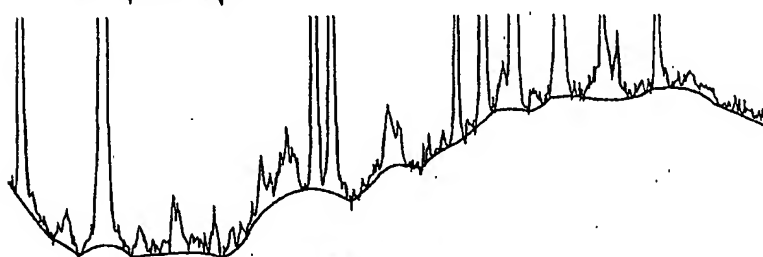


Fig. 16d

100

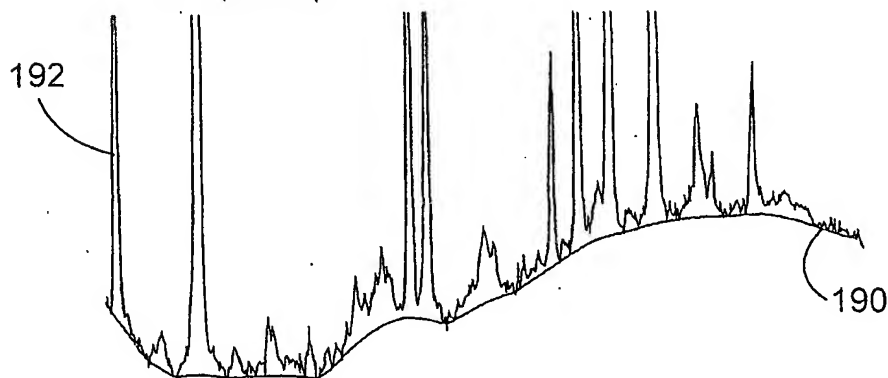


Fig. 16e

13/14

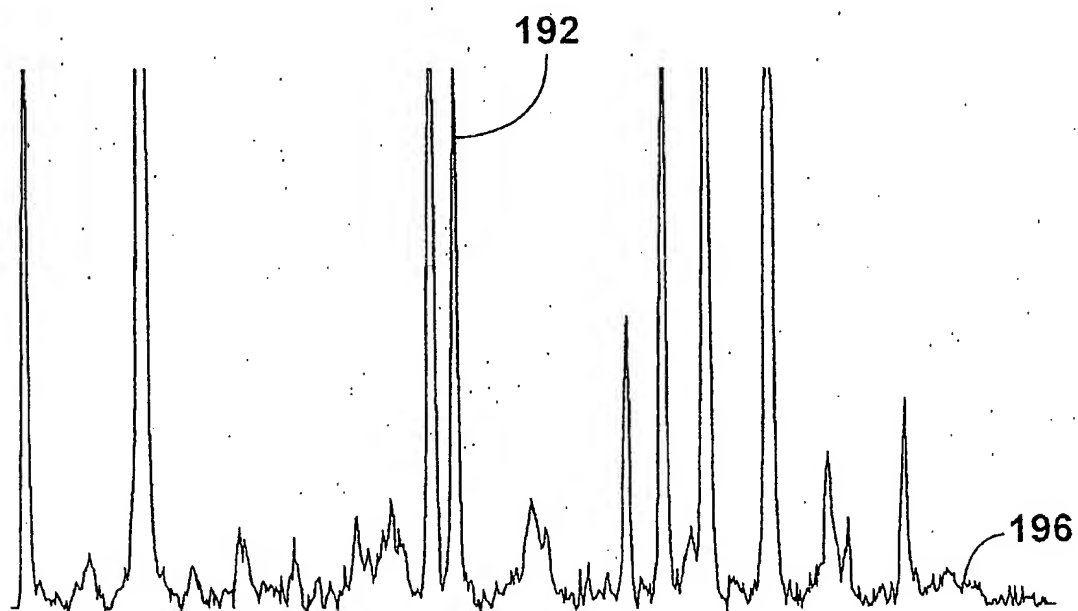
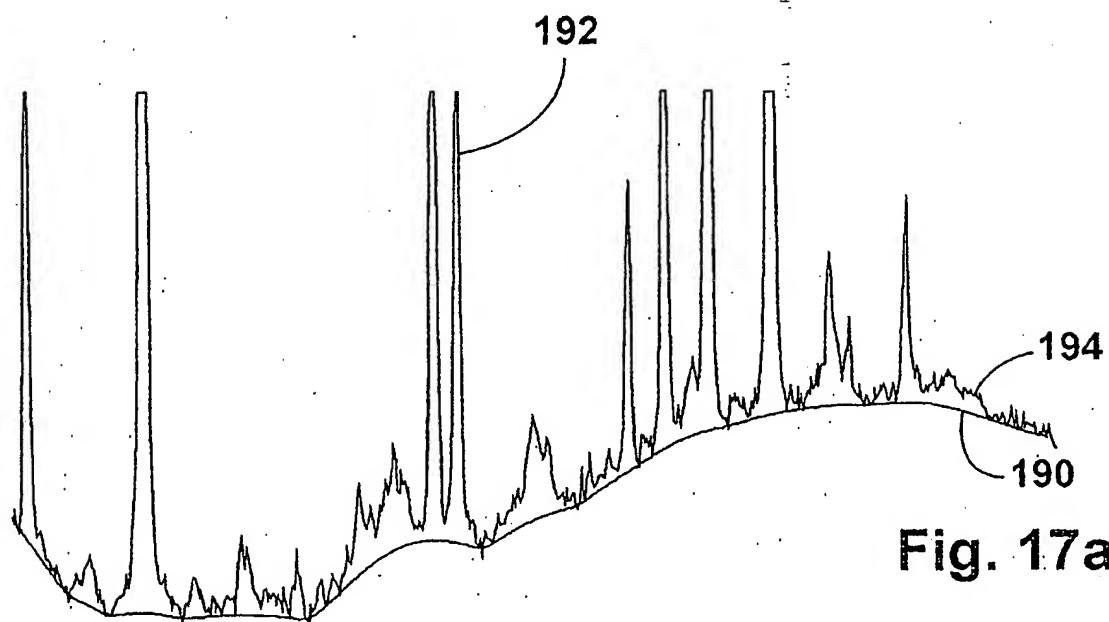


Fig. 17b

Fig. 18

